

TGA Hi-ResTM_ Option

Bedienungsanleitung

Version A
Ausgabe August 2003



©2001, 2002, 2003 von TA Instruments—Waters LLC
109 Lukens Drive
New Castle, DE 19720, USA

Hinweis

Das in diesem Handbuch enthaltene Informationsmaterial und die Online-Hilfe der Software zur Unterstützung dieses Geräts sind für den bestimmungsgemäßen Gebrauch des Geräts ausreichend. Sollten das Gerät oder die Verfahren für einen anderen als den hier beschriebenen Zweck verwendet werden, so muss von TA Instruments eine Bestätigung über die entsprechende Eignung eingeholt werden. Andernfalls übernimmt TA Instruments keine Garantie, Verpflichtung oder Haftung für die Folgeergebnisse. Mit dieser Druckschrift wird keine Lizenz oder Empfehlung für den Betrieb des Geräts im Rahmen eines bestehenden Verfahrenspatents erteilt.

Betriebssoftware und -modul von TA Instruments, das Programm für die Datenanalyse, die Dienstprogramme und die zugehörigen Handbücher sind Eigentum von TA Instruments, Inc. und urheberrechtlich geschützt. Käufer erhalten eine Lizenz zur Nutzung dieser Softwareprogramme zusammen mit dem gekauften Modul und Rechner. Diese Programme dürfen vom Käufer ohne die vorherige schriftliche Genehmigung durch TA Instruments nicht vervielfältigt werden. Lizenzierte Programme bleiben alleiniges Eigentum von TA Instruments, und mit Ausnahme der oben genannten Rechte werden dem Käufer keinerlei weitere Rechte oder Lizenzen gewährt.

Warenzeichen und Patente

Die folgenden Angaben beziehen sich auf die in diesem Dokument enthaltenen Informationen:

Warenzeichen von TA Instruments

Q-Serie™ ist ein Warenzeichen von TA Instruments Waters—LLC, 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, USA.

Integrity™ ist ein Warenzeichen von TA Instruments Waters—LLC, 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, USA.

Modulated DSC® und MDSC® sind eingetragene Warenzeichen von TA Instruments Waters—LLC, 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, USA.

Tzero™ ist ein Warenzeichen von TA Instruments Waters—LLC, 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, USA.

μTA® ist ein eingetragenes Warenzeichen von TA Instruments Waters—LLC, 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, USA.

Smart Swap™ ist ein Warenzeichen von TA Instruments Waters—LLC, 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, USA.

Hi-Res™ ist ein Warenzeichen von TA Instruments Waters—LLC, 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, USA.

Mobius Drive™ ist ein Warenzeichen von TA Instruments Waters—LLC, 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, USA.

Patente von TA Instruments

Method and Apparatus for Modulated Differential Analysis (MDSC®) (Methode und Gerät für die modulierte Differentialanalyse) beschreibt die gesetzlich geschützte und patentierte Technologie von TA Instruments Waters—LLC (U.S. Patentnummern 5,224,775; 5,248,199; 5,346,306; 2,966,691. Zusätzliche Patentnummern CA 2,089,225, und BE, DE, EP, FR, GB, IT, NL 0559362).

Heat Flux Differential Scanning Calorimeter Sensor (Tzero™) (Wärmestrom-Differentialabtast-Kalorimetersensor) beschreibt die gesetzlich geschützte und patentierte Technologie von TA Instruments—Waters LLC (U.S. Patent Nos. 6,431,747 und 6,428,203).

(Weiterauf der nächsten Seite.)

Patente von TA Instruments (Fortsetzung)

Method and Apparatus for Modulated-Temperature Thermogravimetry (MTGA™) (Methode und Gerät für die modulierte Temperatur-Thermogravimetrie) beschreibt die gesetzlich geschützte und patentierte Technologie von TA Instruments—Waters LLC (U.S. Patentnummern 6,336,741 and 6,113,261).

Modulated Temperatur Thermomechanical Analysis (Thermomechanische Analyse bei modulierter Temperatur) beschreibt die gesetzlich geschützte und patentierte Technologie von TA Instruments—Waters LLC (U.S. Patentnummer 6,007,240).

Method and Apparatus for Parsed Dynamic Differential Analysis (Methode und Gerät für die dynamische Differentialanalyse mit Syntaxanalyse) beschreibt die gesetzlich geschützte und patentierte Technologie von TA Instruments—Waters LLC (U.S. Patentnummer 5,474,385 und EP Patentnummer 0701122).

Method and Apparatus for AC Differential Thermal Analysis (Methode und Gerät für die AC-Differentialthermalanalyse) beschreibt die gesetzlich geschützte und patentierte Technologie von TA Instruments—Waters LLC (U.S. Patentnummer 5,439,291).

Method and Apparatus for High Resolution Analysis of the Composition of a Material (Methode und Gerät für die Hochauflösungsanalyse der Zusammensetzung eines Materials) beschreibt die gesetzlich geschützte und patentierte Technologie von TA Instruments—Waters LLC (U.S. Patentnummer 5,368,391 und 5,165,792. Zusätzliche Patentnummern CA 2,051,578 und DE, EP, FR, GB, IT 0494492).

Method and Apparatus for Thermal Conductivity Measurements (Methode und Gerät für Wärmeleitfähigkeitmessungen) beschreibt die gesetzlich geschützte und patentierte Technologie von TA Instruments—Waters LLC (U.S. Patentnummer 5,335,993 und EP Patentnummer 0634649).

Dynamic and Thermal Mechanical Analyzer Having an Optical Encoder with Diffraction Grating and a Linear Permanent Magnet Motor (Dynamischer und Thermoanalysator mit einem optischen Kodierer mit optischem Gitter und einem linearen Dauermagnetmotor) beschreibt die gesetzlich geschützte und patentierte Technologie von TA Instruments—Waters LLC (U.S. Patentnummer 5,710,426).

Thermogravimetric Apparatus (Thermogravimetrisches Gerät) beschreibt die gesetzlich geschützte und patentierte Technologie von TA Instruments—Waters LLC (U.S. Patentnummer 5,321,719).

Power Compensation Differential Scanning Calorimeter (Tzero™) (Stromausgleich-Dynamisches-Differenz-Kalorimeter) beschreibt die gesetzlich geschützte und patentierte Technologie von TA Instruments—Waters LLC (U.S. Patentnummer 6,428,203).

Differential Scanning Calorimeter (Tzero™) (Dynamisches Differenz-Kalorimeter) beschreibt die gesetzlich geschützte und patentierte Technologie von TA Instruments —Waters LLC (U.S. Patentnummer 6,488,406).

Andere Warenzeichen

Windows® NT, 2000, XP, 98, 98SE, ME, Microsoft Excel® und Microsoft Word 97® sind eingetragene Warenzeichen der Microsoft Corporation.

Adobe® Acrobat® Reader® sind eingetragene Warenzeichen von Adobe Systems Incorporated.

Oracle® und Oracle9i™ sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der Oracle Corporation.

TrueMetrix™ und Scanning Tip Technology™ sind eingetragene Warenzeichen von ThermoMicroscopes, Inc.

CHROMEL® und ALUMEL® sind eingetragene Warenzeichen der Hoskins Manufacturing Company.

Teflon® ist ein eingetragenes Warenzeichen von E. I. du Pont de Nemours and Company.

Loctite® ist ein eingetragenes Warenzeichen der Loctite Corporation.

Swagelok® ist ein eingetragenes Warenzeichen der Swagelok Company.

Inconel® ist ein eingetragenes Warenzeichen von Inco Alloys/Special Metals.

X-acto® ist ein eingetragenes Warenzeichen der Hunt Corporation.

TYGON® ist ein eingetragenes Warenzeichen der NORTON Co.

ACCENT® ist ein eingetragenes Warenzeichen von PET, Inc.

Die in den Modulen der Q-Serie von TA Instruments enthaltene Betriebssoftware ist urheberrechtlich geschützt von Mentor Graphics.

SILICON SOFTWARE

©1989-97 Mentor Graphics Corporation, Microtec Division. Alle Rechte vorbehalten. Weitere nicht veröffentlichte Rechte vorbehalten im Rahmen der Urheberrechtsschutzgesetze der USA.

EINSCHRÄNKUNGSKLAUSEL

Die Mehrfachnutzung oder Offenlegung durch die US-Regierung oder Beauftragte der US-Regierung unterliegt den Einschränkungen des Lizenzvertrages, der mit der Software geliefert wird, gemäß DFARS 227.7202-3(a) bzw. Absatz (c) (1) und (2) der Commercial Computer Software-Restricted Rights Klausel unter FAR 52.227-19.

MENTOR GRAPHICS CORPORATION, MICROTEC DIVISION,
880 RIDDER PARK DRIVE, SAN JOSE, CA 95131-2440, USA

Inhaltsverzeichnis

Warenzeichen und Patente	3
Warenzeichen von TA Instruments	3
Patente von TA Instruments	3
Andere Warenzeichen	5
Inhaltsverzeichnis	6
Übersicht	8
Installation der Zusatzoption	9
Hi-Res™-TGA verwenden	10
Hintergrundinformationen	10
Das Hi-Res-Verfahren von TA Instruments	11
Der Hi-Res-Rampenabschnitt	12
Beispielscans mit Kalziumoxalat	15
Erweiterte Hi-Res-Verfahren	20
Was kann aufgelöst werden und was nicht?	20
Nicht auflösbare Übergänge	20
Auswahl eines Hi-Res-Verfahrens	22
Hi-Res-Rampe mit Dynamikrate	23
Hi-Res-Rampe mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit	23
Massezunahme-Versuche	26
Signaturanalyse	26
Probenmenge und Probenorientierung	27
Exponierte Fläche	28
Blasenbildung	28
Platzierung des Thermoelements	31
Auswirkungen auf die Datenanalyse	31
Ableitungsdiagramme	32
Anpassung der Aufheizrate	33
Anpassung der Auflösungseinstellung	34
Zweckmäßige Auflösungseinstellungen	36
Temperaturkalibrierung	37
Hi-Res-Übergangstemperaturen	38
Hi-Res-Empfindlichkeitssegment	39

Theoretische Grundlagen für die Empfindlichkeitseinstellung	40
Anpassung der Empfindlichkeit in der Betriebsart Dynamikrate	41
Anpassung der Empfindlichkeit in der Betriebsart mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit	42
Abbruchsegment	46
Schrittweise isotherme Aufheizung	48
Hi-Res™-TGA - Beispiele	51
Mischung von Bikarbonaten	51
Scans mit Dynamikrate	52
Veränderung der Auflösungseinstellung	53
Veränderung der Empfindlichkeitseinstellung	54
Scans mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit	55
Schrittweise isotherme Scans	56
Mononatriumglutamat	59
Bananen-Toffee	60
Labor-Kunststoffrohr	61
Literaturhinweise	65
Vertretungen von TA Instruments	66
Index	69

Übersicht

In diesem Dokument wird beschrieben, wie die Hochauflösungs-Zusatzoption für den TGA 2950/Q500 benutzt wird.

Einige Vorteile der Zusatzoption Hi-Res™ sind unter anderem:

- Höhere Auflösung von Übergängen
- Schnellere Übersichtsscans
- Verbesserte Möglichkeiten zur Signaturanalyse
- Übergangstemperaturen, die näher an den isothermen Werten liegen
- Vielseitigere Programmierung von Methoden

Die Hi-Res-Zusatzoption bietet drei Programmschritte (Segmente) für Methoden an, die für TGA-Messungen mit hoher Auflösung benutzt werden können. Die neuen Verfahrenssegmente sind:

- Hochauflösungs-Rampe
- Hi-Res-Empfindlichkeitssegment
- Nächstes Segment abbrechen

Durch diese zusätzlichen Segmente wird die Methodenprogrammierung vielseitiger und leistungsfähiger als bisher. Die Hi-Res-Rampe kann allein als einfache Einzelsegmentmethode genutzt oder als Verfahrenssegment mit traditionellen Segmenten wie z. B. Rampen mit konstanter Aufheizrate oder zeitgesteuerten isothermen Perioden kombiniert werden, so dass eine äußerst flexible Programmierung möglich wird.

Wie diese Segmente funktionieren und wie sie für die Steuerung von TGA-Versuchen und die Verbesserung der Übergangsauflösung verwendet werden, wird in den folgenden Abschnitten beschrieben. Weitere Details zum Anlegen von Methoden finden Sie in der Online-Hilfe und Dokumentation.

Hi-Res™ TGA ist ein Warenzeichen von TA Instruments, Inc.

Installation der Zusatzoption

Die Zusatzoption Hi-Res™ TGA kann vor Ort durch qualifiziertes Servicepersonal installiert werden (siehe separate Installationsanweisung für das Hi-Res®-Kit). Folgende Dinge werden benötigt:

- Version 2.0 oder höher der Gerätesoftware für TGA 2950/Q500 (im Kit enthalten)
- Version 8.2 oder höher des Betriebssystems der Steuereinheit
- Leiterplatte „Software Option“ für das Gerät (im Kit enthalten)
- Schlüssel für die Software der Hi-Res-TGA-Zusatzoption (im Kit enthalten)

Ein TGA-Gerät mit richtig installierter Hi-Res-Option kann an der Meldung „Hi-Res TGA Installed“ auf dem Gerätdisplay unmittelbar nach dem Sicherheitstest und an den Buchstaben „HR“ im Geräteidentifikationsstring auf dem Konfigurationsbildschirm der Steuereinheit erkannt werden (z. B. „TGA 2950 HR V2.0A“).

Hi-Res™-TGA verwenden

Hintergrundinformationen

TGA eignet sich insbesondere zur Beobachtung der thermischen Zersetzung von Verbindungen. Wenn einzelne thermische Zersetzungen bei deutlich unterschiedlichen Temperaturen erfolgen, lassen sich quantitative Daten über die Probenzusammensetzung aus der prozentualen Masseänderung bei jedem Übergang ableiten. Viele Zersetzungsübergänge bei der TGA überlappen sich jedoch oder scheinen sich aufgrund der Zeitabhängigkeit der Reaktionen über größere Temperaturbereiche zu erstrecken. Diese Überlappung verringert die Möglichkeit exakter Messungen von Masseänderungen und Reaktionstemperaturen erheblich.

Es ist seit langem bekannt, dass sehr langsame Aufheizraten die Trennung verschiedener überlappender Übergänge verbessern und damit die Auflösung des TGA-Scans erhöhen. Ein anderes Verfahren zur Verbesserung der Auflösung ist die Erhöhung der Ofentemperatur bis zum Einsetzen der Zersetzung und dann die Beibehaltung der Temperatur bis zum Ende der Zersetzung. Danach wird die Temperatur wieder erhöht, bis die nächste Zersetzung beginnt. Dieses Prinzip wird fortgesetzt, bis die letzte angestrebte Temperatur erreicht ist. Ein drittes Verfahren zur Erhöhung der Auflösung ist die Regelung der Ofentemperatur: Dabei wird eine vorher ausgewählte konstante Reaktionsgeschwindigkeit (%/min) beibehalten. Dies ergibt langsamere oder sogar negative Aufheizraten während eines Übergangs, so dass die Reaktion mehr Zeit hat, bis zum Abschluss abzulaufen, bevor der nächste Übergang erreicht ist.

Der Hauptnachteil dieser Verfahren liegt darin, dass die für eine Messung benötigte Gesamtdauer sich wesentlich verlängert und damit die Produktivität im Labor sinkt. Die längeren Messzeiten reduzieren außerdem oft die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Analyse. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Proben, die lange Zeit hohen Temperaturen ausgesetzt sind, langsamen zeitabhängigen Veränderungen wie Oxidation und Absorption unterliegen oder dass sich Änderungen der Umgebungsbedingungen (z. B. Druck und Feuchtigkeit) auf sie auswirken.

Das Hi-ResTM-Verfahren von TA Instruments

Das von TA Instruments entwickelte Hi-Res-Verfahren, die Dynamikrate-TGA (DRTGA), unterscheidet sich von früheren Versuchssteuerungen dadurch, dass die Aufheizrate des Probenmaterials dynamisch ist und laufend in Abhängigkeit von der Zersetzungsgeschwindigkeit der Probe angepasst wird, so dass sich eine maximale Auflösung der Masseänderung ergibt. Mit diesem Verfahren lassen sich sehr hohe Aufheizraten während der Hi-ResTM-Rampenabschnitte verwenden; gleichzeitig wird verhindert, dass die Temperaturen über den Übergangspunkt hinausgehen. Typische Hi-Res-Rampen benötigen oft dieselbe oder kürzere Zeit wie eine vergleichbare Messung mit konstanter Aufheizrate, die mit einer niedrigeren Aufheizrate durchgeführt wird, wobei die Hi-Res-Technik gleichzeitig eine verbesserte Auflösung bietet.

Der Hi-Res™- Rampenabschnitt

Der neue Hi-Res-Rampenabschnitt ändert die Aufheiz- bzw. Abkühlrate des Ofens in Abhängigkeit von Änderungen in der Zersetzungsgeschwindigkeit der Probe, so dass sich die Masseänderungsauflösung verbessert. Das neue Segment hat folgendes Format:

Ramp <rate>°C/min res <res_setting> to <temp>°C

Hierbei gilt:

<rate> ist die maximale Aufheizgeschwindigkeit der Rampe (0,01 bis 200°C/Minute)

<res_setting> ist die Auflösungseinstellung (-8,0 bis +8,0)

<temp> ist die Temperatur am Rampenende (-200 bis 1000°C)

Beispiel:

Ramp 50,00°C/min res 4,0 to 800,00°C

Der Hi-Res-Rampenabschnitt arbeitet ähnlich wie ein normaler Rampenabschnitt mit konstanter Aufheizrate, allerdings wird die Aufheizrate während der Rampe dynamisch in Abhängigkeit von der Ableitung der Masseänderung angepasst (%/min). Wenn die prozentuale Änderung/Minute ansteigt, wird die Aufheizrate verringert. Wenn die prozentuale Änderung/Minute absinkt, wird die Aufheizrate erhöht. Die Aufheizrate bewegt sich zwischen 0,001°C/min (Minimum) und dem im Rampenabschnitt definierten Maximum. Bei der Auflösungseinstellung handelt es sich um eine einheitenlose Zahl, mit der die beste Bandbreite der Werte für die prozentualen Änderungen/Minute für die proportionale Steuerung der Aufheizrate ausgewählt wird.

Höhere Einstellungen der Auflösung ergeben niedrigere Werte für %/min sowie allgemein eine höhere Auflösung und längere Versuchszeiten. Bei niedrigeren Einstellungen ist die Wirkung umgekehrt.

Als Auflösungseinstellung kann ein Wert im Bereich zwischen -8,0 und +8,0 ausgewählt werden. Positive Einstellungen geben an, dass die Betriebsart Dynamikrate während der Rampe verwendet werden soll. Bei negativen Einstellungen wird die Betriebsart Konstante Reaktionsgeschwindigkeit verwendet. Weitere Details über die einzelnen Betriebsarten finden Sie im Abschnitt Erweiterte Hi-Res-Verfahren.

Positive Auflösungseinstellungen lassen sich universell verwenden und haben kaum unerwünschte Nebenwirkungen. Es gibt zwar keine klaren und einfachen Regeln, welche Auflösungseinstellung für einen bestimmten Versuch verwendet werden sollte; es gibt jedoch einige allgemeine Richtlinien.

Es wurde bereits erläutert, dass höhere Auflösungseinstellungen in der Regel bessere Auflösungsergebnisse liefern und umgekehrt. Je näher die Auflösung bei 0 liegt, umso größer muss die Ableitung der Masseänderung (%/min) sein, damit die Aufheizrate verringert wird. Wird die Auflösungseinstellung exakt auf 0 eingestellt, ist das Hi-Res®-Verfahren vollständig deaktiviert, und es wird mit einer normalen Rampe mit konstanter Aufheizrate bei der definierten maximalen Aufheizrate gearbeitet.

Eine Auflösungseinstellung von +1,0 ergibt einen TGA-Scan mit 50°C/min, der in etwa die gleiche Auflösung wie ein Scan mit konstanter Aufheizrate mit 20°C/min liefert. Mit anderen Worten: Sie können sich mit einer höheren Aufheizrate schnell durch die Basislinienabschnitte des Scans bewegen und nur für Übergänge langsamer werden, und dennoch ergibt sich die gleiche Auflösung wie bei einem Scan mit einer niedrigeren Aufheizrate. Bei Scans, bei denen ein großer Anteil auf die Basislinie entfällt, kann dies zu sehr starken Verkürzungen der Gesamtversuchszeit ohne Verlust der Auflösung führen. Das gleiche Verhältnis zwischen Geschwindigkeit und Auflösung gilt auch für andere Aufheizraten.

Bei höheren Auflösungseinstellungen wird das Hi-Res-Verfahren noch stärker angewendet, da es auf noch kleinere prozentuale Änderungen/Minute reagiert. Einige allgemeine Faustregeln für die Auswahl der Auflösungseinstellungen sind:

1. Wenn Sie sich nicht sicher sind, welche Auflösungseinstellung und Aufheizrate verwendet werden sollen, versuchen Sie es mit der Einstellung +3,0 und 50°C/min. (Negative Auflösungseinstellungen werden im Abschnitt Erweiterte Hi-Res-Verfahren erläutert.)
2. Um eine bessere Auflösung zu erhalten, schrittweise höhere Auflösungseinstellungen (in Schritten von 1,0) probieren und dabei die Aufheizrate unverändert lassen.

3. Am günstigsten sind Auflösungseinstellungen zwischen 3,0 und 5,0, weil dadurch die am häufigsten vorkommenden Bandbreiten der prozentualen Änderungen/Minute bei typischen Zersetzungsvorgängen abgedeckt werden. Wenn es sich um Zersetzungen handelt, die sich explosiv entwickeln und bei denen hohe Peaks mit mehr als 50%/Minute vorliegen, oder wenn die Versuchszeit minimiert werden soll, sind Einstellungen unter 3,0 vorzuziehen. Wenn die Zersetzungen sehr allmählich erfolgen (Peaks unter 0,5%/min) oder die Zersetzungsgeschwindigkeit begrenzt werden muss, sind Einstellungen über 5,0 vorzuziehen.

Bei positiven Auflösungseinstellungen sind maximale Aufheizraten zwischen 10 und 50°C/min am geeignetsten. Andere Werte eignen sich jedoch ebenfalls, wenn diese für die Versuchsbedingungen erforderlich sind.

Verwenden Sie geringere Aufheizraten, wenn die Übergänge innerhalb eines Temperaturbereichs sehr eng beieinander liegen oder das Probenmaterial sehr schnell reagiert. Sie können eine konventionelle Rampe mit höherer Aufheizrate verwenden, um Basislinienabschnitte zu überspringen und die Versuchsdauer zu verkürzen. Im Allgemeinen sind sehr geringe Aufheizraten unter 5°C/min nicht mehr erforderlich, da das dynamische Hi-Res™-Verfahren die Aufheizrate automatisch reduziert und somit eine bessere Auflösung bewirkt.

Es gibt keine besonderen Einschränkungen bei der Methodenprogrammierung der Rampenabschnitte für das Hi-Res™-Verfahren. Die Abschnitte können an jeder Stelle in einer Methode verwendet werden, an denen auch eine normale Rampe verwendet werden könnte. Die maximale Anstiegsrate, die Auflösungseinstellung und die Endtemperatur einer ausgeführten Hi-Res-Rampe können über die Funktion Segment ändern der Steuereinheit geändert werden.

Die Auswahl der Auflösungseinstellung wird im Detail im Abschnitt Erweiterte Hi-Res™-Verfahren erläutert.

Beispielscans mit Kalziumoxalat

In diesem Beispiel wurden fünf TGA-Scans mit Kalziumoxalatmonohydrat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in Stickstoff durchgeführt, um die Ergebnisse der konventionellen TGA und der Hi-Res™-TGA zu vergleichen. In allen Fällen wurde eine einzelne Rampe oder ein Hi-Res-Rampenabschnitt mit einem Temperaturanstieg von Umgebungstemperatur auf 800°C verwendet.

Abb. 1 und 2 zeigen die Ergebnisse der Scans mit konstanter Aufheizrate von 20°C/Minute und 1°C/Minute. Abb. 3, 4 und 5 zeigen die Ergebnisse der Hi-Res-Scans bei 50°C/Minute mit Auflösungseinstellungen von jeweils 3,0, 4,0 und 5,0. Abbildung 6 zeigt die gemeinsame Grafik der Ableitungen für den Masseverlust bei jedem der fünf Scans. Das Glättungsfenster für die Ableitung wurde bei allen Diagrammen auf 5°C eingestellt.

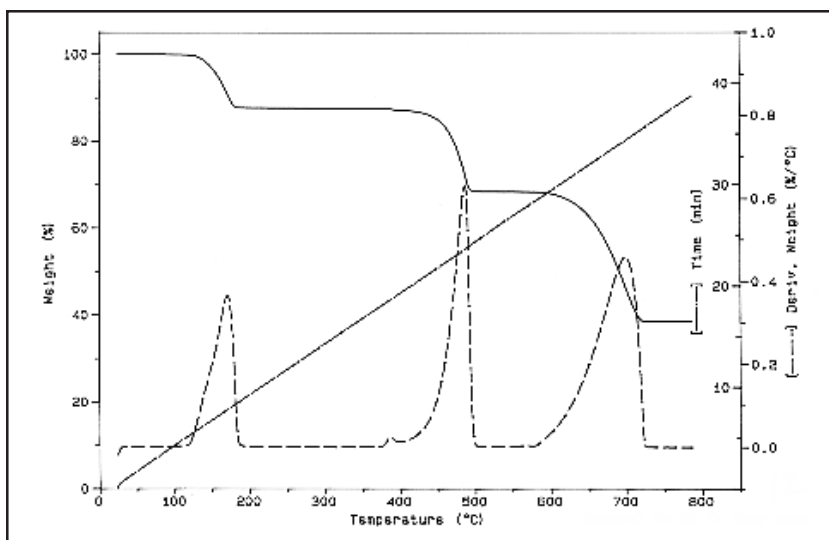


Abbildung 1

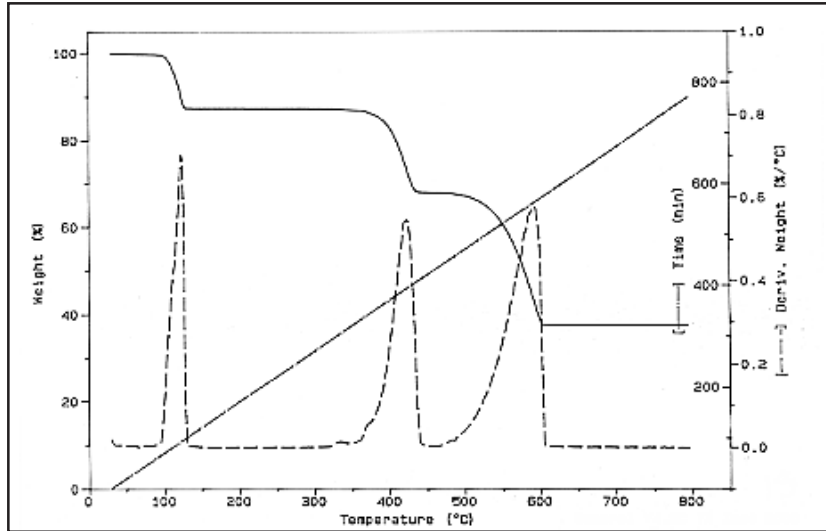


Abbildung 2

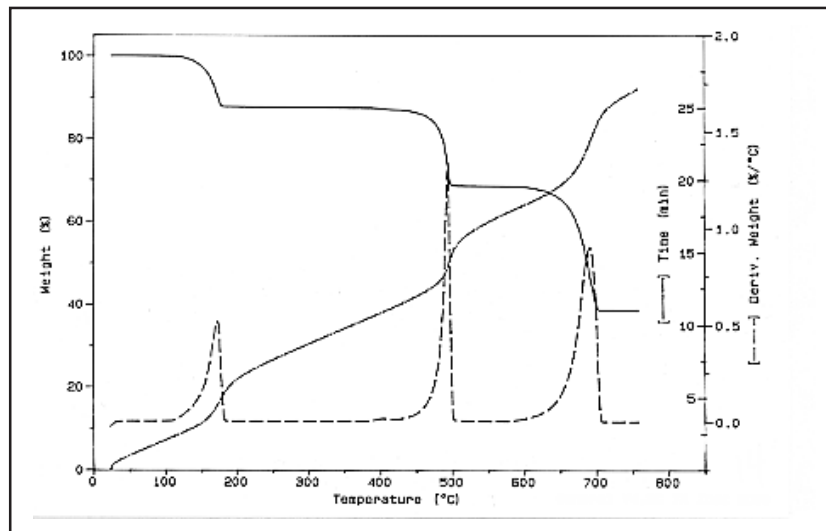


Abbildung 3

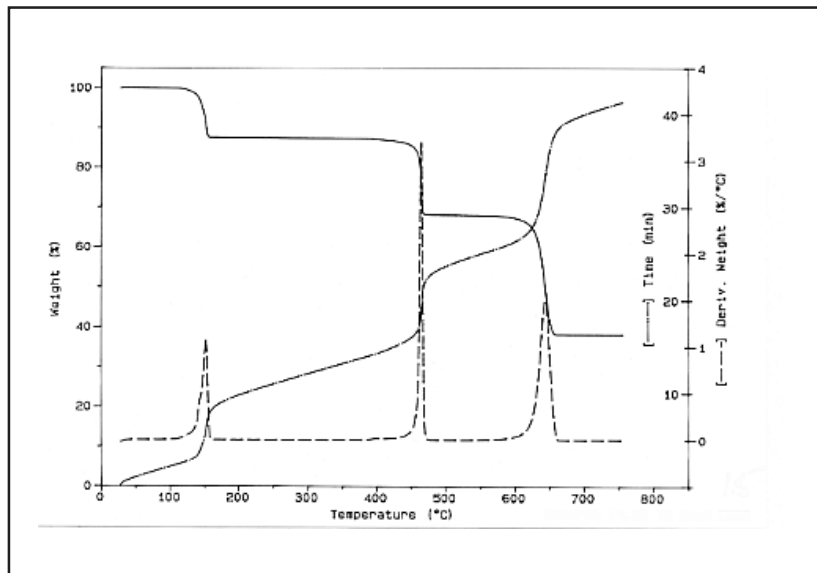


Abbildung 4

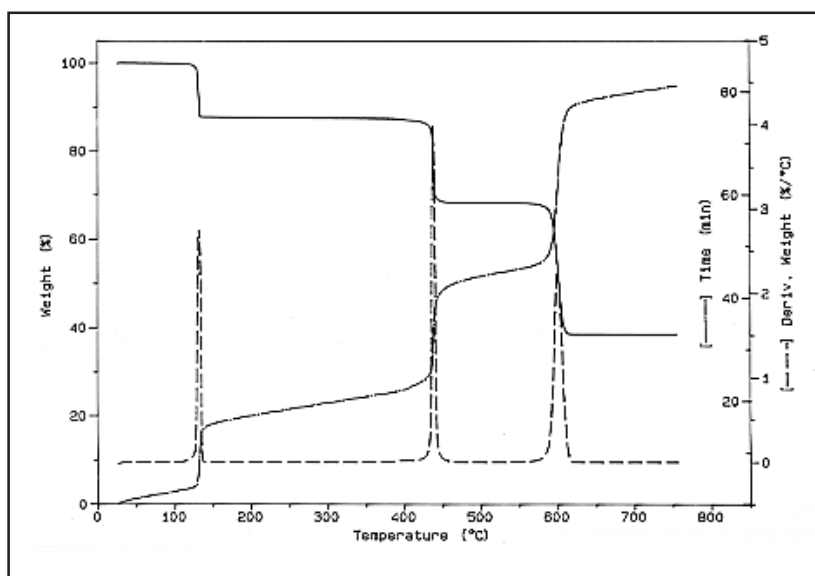


Abbildung 5

Wie aus den Beispielen zu ersehen, besitzt Kalziumoxalat drei gut aufgelöste Übergänge, bei denen Wasser (1. Masseverlust), Kohlenmonoxid (2. Masseverlust) und Kohlendioxid (3. Masseverlust) freigesetzt werden. Im Vergleich mit den Scans mit 20°C/min und 1°C/min (Abbildungen 1 und 2) erhalten wir eine verbesserte Auflösung beim Wasserverlust (1. Übergang), aber nur eine geringe Verbesserung bei den anderen beiden Übergängen.

Die Übergangstemperaturen bei dem langsameren Scan sind erwartungsgemäß in Richtung der niedrigeren Temperaturen verschoben. Der Scan mit 20°C/min dauerte 39 Minuten; der Scan mit 1°C/min dauerte fast 13 Stunden.

Beim Vergleich der Ergebnisse der beiden Scans mit konstanter Aufheizrate mit den Hi-Res™-Scans in den Abbildungen 3, 4 und 5 ist zu erkennen, dass der Scan mit der Auflösung 3,0 (Abbildung 3) vergleichbare Ergebnisse in zwei Dritteln der Zeit des Scans mit 20°C/min liefert. Der Scan mit einer Auflösung von 4,0 (Abbildung 4) bietet eine deutlich bessere Auflösung in fast der gleichen Zeit wie der Scan mit 20°C/min, und der Scan mit einer Auflösung von 5,0 zeigt eine deutliche Verbesserung in lediglich der doppelten Zeit.

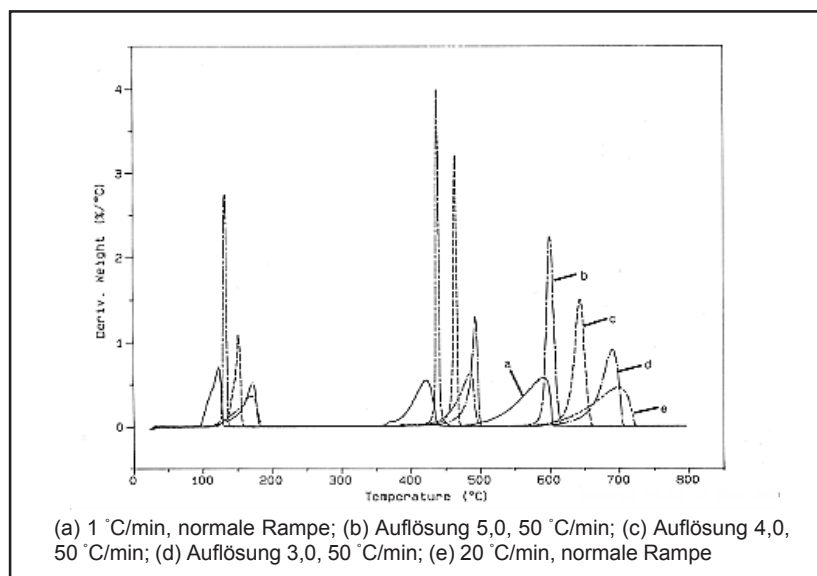


Abbildung 6

Abbildung 6 zeigt ein Diagramm der Ableitungen für die Masseprozent bei jedem der Kalziumoxalat-Scans im gleichen Maßstab. Die Peaks sind beim Hi-Res-Verfahren im Vergleich zu den herkömmlichen Scans deutlich größer und schmäler. Es lässt sich auch deutlich erkennen, dass die Übergangstemperatur durch die höhere Auflösungseinstellung geringer ist. Dieser Effekt ist normal, da bei fortschreitend höheren Auflösungseinstellungen die Übergänge auf niedrigere Zersetzungsgeschwindigkeiten beschränkt werden, die nur bei niedrigeren Temperaturen beibehalten werden können.

Wie an diesen einfachen Beispielen zu erkennen, lässt sich der Hi-Res-Rampenabschnitt einfach einsetzen und verbessert die Auflösung deutlich; dabei entspricht die Versuchszeit jedoch in etwa herkömmlichen TGA-Messungen mit konstanter Aufheizrate. Der folgende Abschnitt über die erweiterten Hi-Res™-Verfahren enthält nützliche Hinweise über zusätzliche Hi-Res-Verfahren und -Einstellungen, mit denen sich die Leistung dieses Analysewerkzeugs optimal nutzen lässt.

Erweiterte Hi-Res™-Verfahren

In diesem Abschnitt wird ausführlich erläutert, wie die Hi-Res-Verfahren genutzt werden. Sie finden dort auch spezifische Hinweise zur Konfiguration eigener Versuche. Wie bei jedem neuen Analysewerkzeug ist eine gewisse Einarbeitungszeit erforderlich, bevor der Nutzer mit den Optionen und Einstellungen vertraut ist und weiß, was er von der Analyse erwarten kann und was nicht.

Was kann aufgelöst werden und was nicht?

„Verbessert Hi-Res-TGA die Auflösung meiner Übergänge?“ Dies ist eine der von den meisten Nutzern zuerst gestellten Fragen, wenn ihnen die Hi-Res-TGA vorgestellt wird. Es wäre natürlich schön, wenn die Antwort immer uneingeschränkt „Ja“ lauten könnte. Unglücklicherweise gibt es einige Anwendungen, bei denen nur eine minimale Auflösungsverbesserung erzielt wird. Daher müssen bei der Auswahl von Anwendungsfällen, bei denen eine deutliche Auflösungsverbesserung zu erwarten ist, einige Kriterien berücksichtigt werden. Im Folgenden finden Sie einige Richtlinien, die verwendet werden können, wenn ein neues Material betrachtet werden soll oder wenn bei einer ersten Messung keine Auflösungsverbesserung festgestellt wurde. (Es sei darauf hingewiesen, dass erhebliche Produktivitätssteigerungen auch dann möglich sind, wenn keine verbesserte Auflösung der Übergänge erreicht wird.)

Nicht auflösbare Übergänge

Die Hi-Res-Verfahren sind nützliche Werkzeuge zur Verbesserung der Auflösung von Übergängen bei vielen Probenmaterialien. Es gibt jedoch auch Materialien, bei denen eine Auflösungsverbesserung nicht oder fast nicht erreicht werden kann. Der Grund liegt dann darin, dass diese Stoffe Übergänge aufweisen, die nicht allein durch Temperatur und Zeit getrennt werden können. Die Übergänge überlappen sich dann so, dass die interessanten Komponenten sich bei der gleichen oder fast der gleichen Temperatur und fast mit der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit zersetzen. Bei diesen Stoffen kann es erforderlich sein, andere Verfahren separat oder in Verbindung mit der TGA einzusetzen, beispielsweise Unterdruck, Wechsel der Spülgase, Druckeinschluss der Probe oder Analyse des freigesetzten Gases.

Es gibt einige allgemeine Faustregeln, mit denen sich entscheiden lässt, ob bei den untersuchten Stoffen mit einer deutlichen Auflösungsverbesserung zu rechnen ist. Frage 1: Zersetzen sich die Komponenten des Probenmaterials bei ausreichend unterschiedlichen Temperaturen? Dies kann oft dadurch bestimmt werden, dass ein Scan des Materials mit niedriger Aufheizrate von 1°C/min durchgeführt wird und mit den Ergebnissen eines Scans mit 20°C/min des gleichen Materials verglichen wird. Im Allgemeinen sind die Übergangstemperaturen bei dem Scan mit niedrigerer Aufheizrate geringer. Lässt sich jedoch keine bessere Trennung der Komponenten feststellen, ist damit zu rechnen, dass auch die Hi-Res™-TGA keine deutliche Trennung der Komponenten ermöglicht.

Bei der Durchführung von Scans oder bei Tests mit verschiedener Aufheizrate muss jedoch immer auch der Einfluss des Spülgases berücksichtigt werden. Als Spülgas kommen vor allem Stickstoff und Luft in Frage. In einigen Fällen trennen sich Übergänge, die in Stickstoff als ein großer Masseverlust erscheinen, in Luft aufgrund der Reaktion mit dem Sauerstoff im Spülgasstrom. Beim Umschalten von Luft als Spülgas auf Stickstoff kann die Oxidation verhindert werden, die einem gleichzeitigen Masseverlust entgegenwirkt. Einige wenige Stoffe reagieren mit Stickstoff und werden daher besser in einer Argonatmosphäre untersucht. Auch der Feuchtigkeitsgehalt und die Reinheit des Spülgases spielen eine Rolle. Eine höhere oder niedrigere Feuchtigkeit kann die Art oder die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktionen beeinflussen. Wenn die Art der Probe relativ unbekannt ist, sollten Scans sowohl mit Luft als auch mit Stickstoff wiederholt werden, um festzustellen, ob Übergänge auftauchen oder verschwinden oder ob sich Veränderungen beim Masseverlust oder bei der Temperatur ergeben.

Ein anderer Test ist die Prüfung, ob Komponenten des Probenmaterials sehr verschiedene Zersetzungsgeschwindigkeiten aufweisen. In diesem Fall ist es möglich, die Auflösung durch eine schrittweise isotherme Aufheizung oder durch Nutzung des Hi-Res-Verfahrens mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit zu verbessern (negative Auflösungseinstellungen). Um dies zu prüfen, durchlaufen Sie eine herkömmliche Rampe mit konstanter Aufheizrate bis zur Übergangstemperatur und halten die Temperatur dann isotherm. Nach Abschluss der Zersetzung stellen Sie die Ableitung der Masseprozentage in Abhängigkeit von der Zeit grafisch dar und prüfen Sie die Kurvenform. Wenn beide Komponenten des Übergangs sich mit ungefähr derselben Geschwindigkeit zersetzen, ist die Kurve eine kontinuierlich exponentiell abfallende Kurve. Wenn die Kurve jedoch relativ schnell exponentiell abfällt und anschließend eine sehr allmähliche und verhältnismäßig konstante Masseänderung folgt, haben die Komponenten verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten, und es ist mit einer Verbesserung der Trennung zu rechnen.

Ein drittes Verfahren, mit dem sich die Auflösung verbessern lässt, ist die Regelung des atmosphärischen Drucks um die Probe im Ofen. Dies kann erreicht werden, indem die Probe in einen halbdichten Behälter, z. B. einem hermetisch verschlossenen DSC-Tiegel mit einem kleinen Loch (Durchmesser maximal 0,1 mm), oder in einen Probenbecher mit Deckel gelegt wird. Wenn die Reaktion der Probe einsetzt, erzeugt das freigesetzte Gas einen geringen Dampfdruck im Inneren des Probenbehälters. Dieser Dampfdruck kann eine oder mehrere der sich überlappenden Reaktionen bremsen oder stoppen, so dass der Abschluss bei einer höheren Temperatur erfolgt. Zur Durchführung dieses Tests analysieren Sie einfach eine Probe mit der Hi-Res-Rampe mit und ohne Probeneinschluss und prüfen, ob sich die Trennung unterscheidet. Im Allgemeinen verschiebt sich die Reaktionstemperatur zu einer höheren Temperatur, selbst wenn keine verbesserte Trennung erreicht wird. Die Verwendung eines Druckraums ist besonders dann nützlich, wenn das Hi-Res-Verfahren mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit verwendet wird (negative Auflösungseinstellungen).

Auswahl eines Hi-Res™-Verfahrens

Die Hi-Res-TGA-Zusatzoption besteht nicht aus einem, sondern aus mehreren Verfahren, deren gemeinsame Eigenschaft die Steuerung des thermischen Versuchs in Abhängigkeit von der Probeneinwaage ist. Sowohl die absolute Masseänderung als auch die Geschwindigkeit der Masseänderung kann dabei verwendet werden. Mit diesen Funktionen eröffnen sich für TGA-Versuche ganz neue Möglichkeiten.

Einige allgemeine Richtlinien wurden in den vorhergehenden Abschnitten bereits erläutert, in denen die Einstellung der Parameter für Hi-Res-TGA behandelt wurde. Im nächsten Abschnitt wird ausführlicher darauf eingegangen, warum ein Verfahren möglicherweise bessere Ergebnisse als ein anderes liefert. Außerdem erläutern wir zusätzliche Richtlinien für die Auswahl der Verfahren und die Einstellung von Parametern.

Hi-Res™-Rampe mit Dynamikrate

Im Hi-Res-Modus mit Dynamikrate werden ein oder mehrere Hi-Res-Rampenabschnitte mit positiven Auflösungseinstellungen verwendet. In diesem Modus wird die Ofenaufheizrate zwischen einem festen Minimum und dem im Rampenabschnitt definierten Maximum geändert, jedoch niemals auf 0 reduziert (isotherm). Die Beziehung zwischen der prozentualen Masseänderung (%/min) und der Aufheizrate der Probe (°C/min) wird über eine mathematische Funktion hergestellt. Die abhängigen Variablen dieser Funktion sind die Auflösungseinstellung, die Empfindlichkeitseinstellung und die maximale Aufheizrate. Unabhängige Variablen sind sowohl die kurzfristige als auch die langfristige Masseänderung (in %/min), die Zeit und die Temperatur. Dadurch lässt sich direkt die passende Aufheizrate für die aktuellen Masseänderungen berechnen.

Da beim Hi-Res-Verfahren mit Dynamikrate die Aufheizrate allmählich und nur im Bedarfsfall reduziert wird, ist dieser Modus das schnellste und zuverlässigste Verfahren. Dieser Modus liefert gute Ergebnisse bei den meisten Übergängen, die sich anhand der Temperatur trennen lassen. Er lässt sich bevorzugt für schnelle Überblicksscans unbekannter Stoffe über einen weiten Temperaturbereich einsetzen. Wenn keine anderen Kriterien zur Auswahl eines Hi-Res-Verfahrens existieren, sollte vorzugsweise die Dynamikrate verwendet werden.

Hi-Res™-Rampe mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit

Beim Hi-Res-Verfahren mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit werden ein oder mehrere Hi-Res-Rampenabschnitte mit negativen Auflösungseinstellungen verwendet. In diesem Modus ändert die Heizungsregelung die Temperatur des Ofens nach Bedarf, um eine voreingestellte konstante prozentuale Masseänderung (in %/min) beizubehalten. Immer wenn die prozentuale Masseänderung den in Prozent/Minute angegebenen Schwellwert überschreitet, wird die Aufheizrate des Ofens verringert; falls erforderlich, wird die Temperatur sogar reduziert. Wenn die prozentuale Masseänderung/Minute unter den Schwellwert fällt, wird die Aufheizrate bis auf das für den Rampenabschnitt definierte Maximum erhöht. Die Auflösung von Übergängen wird verbessert, weil die Probenaufheizung während der Übergänge reduziert oder umgekehrt wird, so dass sie mit der ausgewählten Reaktionsgeschwindigkeit abgeschlossen werden können, bevor der nächste Übergang erreicht wird. Abbildung 10 zeigt ein gutes

Beispiel für einen Stoff (Natriumbikarbonat), der mit einer Rampe mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und einer Auflösungseinstellung von -4,0 analysiert wurde.

Bei Verwendung einer halb unter Druck stehenden Probe wird das Verfahren mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit noch leistungsfähiger. Der Dampfdruck, der sich im Probenbehälter aufbaut, begrenzt die Reaktionsgeschwindigkeit der Probe. Dadurch kann die Reaktion mit einer fast konstanten Geschwindigkeit und Temperatur abgeschlossen werden. Die Reaktion verläuft für die gesamte Probe einheitlicher, da die Dampfdruckgradienten in und um das Probenmaterial wesentlich verringert werden. Der Beginn von Reaktionen bei höheren Temperaturen wird wirksam unterdrückt, bis die Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen abgeschlossen sind.

Das Verfahren mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit ist für alle Proben vorzuziehen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt oder geregelt werden muss. Dazu gehören pyrotechnische Stoffe, exotherme Reaktionen, autokatalytische Reaktionen und Reaktionen mit Gasdiffusion. Das Verfahren mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit eignet sich auch gut, wenn die Übergangstemperatur bei einer bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit exakt bestimmt werden muss.

Ein anderer Einsatzbereich für das Verfahren mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit sind Probenmaterialien mit relativ großen und konstanten Hintergrundmasseänderungen, die durch relativ kleine Übergänge überlagert sind. Wenn die Schwelle für die Zersetzungsgeschwindigkeit so definiert ist, dass sie nahe an der prozentualen Hintergrundmasseänderung bei der maximalen Aufheizrate liegt, ändert sich die Aufheizrate nur dann wesentlich, wenn der kleinere Übergang eintritt.

Ableitungen der Masseänderungs-Kurven, die auf die Funktion der Temperatur abgetragen werden, können zyklisch sein und sowohl positive als auch negative Peaks aufweisen. Dieser Effekt wird durch die automatische Kühlung bewirkt, wenn die prozentuale Masseänderung ($\%/ \text{min}$) einen definierten Sollwert überschreitet. In vielen Fällen kann das Aussehen der abgeleiteten Kurve verbessert werden, wenn das Glättungsfenster für die Ableitung im Messdatenauswertungsprogramm vergrößert wird. Der Modus mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit eignet sich am besten für niedrige Aufheizraten ($1 \text{ bis } 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), bei denen ein deutliches Überschreiten der Reaktionsgeschwindigkeit und der Übergangstemperatur vermieden werden kann. In der Regel sind mehrere Scans mit demselben Probenmaterial erforderlich, um die beste Schwelle für die

Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen. Wenn das Probenmaterial sehr reaktionsfreudig ist oder ein Überschreiten der ausgewählten Reaktionsgeschwindigkeit unbedingt vermieden werden muss, können sogar niedrigere maximale Aufheizraten erforderlich sein.

Dies gilt insbesondere für sehr niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten (unter 0,1 %/min).

Da die Heizungsregelung sich auf ein sehr schmales Band von Reaktionsgeschwindigkeiten konzentriert, werden Übergänge mit geringfügig unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten im gleichen Scan oft sehr verschieden behandelt. Wenn z. B. ein Übergang kurz unterhalb der prozentualen Masseänderung/Minute liegt, wird er mit einer relativ hohen Aufheizrate durchschritten; die Ergebnisse ähneln dann der herkömmlichen TGA mit konstanter Aufheizrate.

Wenn ein Übergang jedoch gerade jenseits der Schwelle für die prozentuale Masseänderung/Minute liegt, bewirkt er eine deutliche Verringerung der Aufheizrate oder sogar eine Umkehrung des Aufheizvorganges. Die beiden Übergänge sind zwar ihrer Natur nach ähnlich, werden jedoch auf dem Diagramm der Masseänderung in Abhängigkeit von der Proben temperatur ganz unterschiedlich dargestellt. Dieser Effekt kann in der Kurve für den Masseverlust in Abbildung 10 (Seite 44) beobachtet werden. Beachten Sie, dass der Oberflächen-Wasserverlust bei 85°C und der Bikarbonat-Übergang bei 100°C ganz unterschiedlich behandelt werden. Dieser Effekt lässt sich bei niedrigen Empfindlichkeitseinstellungen besonders deutlich beobachten. Der Effekt kann durch Verwendung mehrerer Rampenabschnitte in der Methode, die jeweils auf die Bedürfnisse bestimmter Übergänge zugeschnitten sind, reduziert oder eliminiert werden. Eine Erhöhung der Empfindlichkeitseinstellung kann ebenfalls zweckmäßig sein. (Siehe Abschnitt „Anpassung der Empfindlichkeit im Modus mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit“).

Massezunahme-Versuche

Auch wenn die meisten TGA-Versuche eine Zersetzungsanalyse vornehmen, wird bei einigen Anwendungen, z. B. bei Untersuchungen zur Oxidation, jedoch auch die Massezunahme analysiert. Die Regelungsverfahren für die Aufheizung bei Hi-Res™ gelten sowohl für Massezunahme- als auch Masseverlusts-Analysen. In diesem Fall wird der Absolutwert der Masseänderung zur Regelung verwendet. Es können Masseänderungen bis zu 200 % berücksichtigt werden. Die Geschwindigkeiten der Massezunahme (%/min) und ihre Beziehung zu Aufheizrate, Auflösungseinstellung und Empfindlichkeitseinstellung sind genau dieselben wie beim Masseverlust. Es sind keine besonderen Regelungen oder Parameter für Hi-Res-Massezunahmeanalysen erforderlich. Auch Kombinationen aus Masseverlust und Massezunahme innerhalb des gleichen TGA-Scans werden automatisch verarbeitet. Denken Sie aber daran, dass bei überlappenden Masseverlusts- und Massezunahme-Übergängen die sich ergebende Masseänderung addiert wird und sich möglicherweise nicht mehr trennen lässt.

Signaturanalyse

Bei vielen Materialien ist es nicht möglich, sich überlappende Übergänge ausreichend zu trennen, damit eine quantitative Analyse der Masseänderung möglich wird. Dies bedeutet jedoch nicht, dass aus dem TGA-Scan der Probe keine nützlichen Informationen gewonnen werden können. Insbesondere bei der Qualitätskontrolle ist es oft so, dass eine exakte Bestimmung der Probenzusammensetzung nicht erforderlich ist. Stattdessen braucht nur festgestellt zu werden, welcher Gruppe bekannter Standards die unbekannte Probe am ähnlichsten ist. Eine andere Einsatzmöglichkeit ist es festzustellen, wie weit einzelne Chargen jeweils von einem akzeptablen Standard abweichen. In diesen beiden Fällen wird mit Hilfe der Lage, Größe und Form der Ableitung von Masseänderungs-Peaks des TGA-Scans oder der Massekurve selbst ein eindeutiges Muster bzw. eine „Signatur“ des Probenmaterials erstellt. Die Signatur-Scans von Standards und der unbekannten Probe werden dann verglichen, um das Material zu identifizieren oder zu entscheiden, ob die Probe akzeptiert oder nicht akzeptiert werden kann.

Da die verschiedenen Bestandteile einer Probe bei separatem Durchlauf in der Regel bei eindeutigen und reproduzierbaren Temperaturen und Geschwindigkeiten zerfallen, entsteht oft der Eindruck, dass es möglich sein

müsste, die genauen Bestandteile einer unbekannten Mischung durch Vergleich mit einer Bibliothek bekannter TGA-Scans der einzelnen Bestandteile zu bestimmen. Unglücklicherweise funktioniert dies normalerweise nicht, weil die verschiedenen Bestandteile einer Mischung in der Regel miteinander interagieren, so dass der sich ergebende Scan von den Scans der Einzelbestandteile abweicht. Diese Wechselwirkungen können chemischer oder physikalischer Art sein. Beispiele dafür sind Gase, die bei einer Zersetzung freigesetzt werden und die Zersetzung oder die Gasbildung einer anderen Komponente verzögern oder beschleunigen (z. B. CO_2 , das bei der Oxidation von Kohlenstoff entsteht). Molekulare Anziehungskräfte verhindern, dass eine flüchtigere Komponente am erwarteten Zeitpunkt freigesetzt wird, und beschleunigen zugleich den Austritt einer anderen, weniger flüchtigen Komponente (z. B. Kettenverbindungen in Polymermischungen). Die physikalische Matrix der Mischung kann die Freisetzung eines flüchtigeren Bestandteils verzögern, so dass diese erst bei höheren Temperaturen und mit geringerer Geschwindigkeit als normal eintritt (z. B. bei Öl, das aus Gummi verdunstet). Ein anderer Fall sind Komponenten, die bei höheren Temperaturen chemisch miteinander reagieren und neue Verbindungen bilden, die sich bei anderen Temperaturen zersetzen als die Einzelkomponenten.

Probenmenge und Probenorientierung

Wie bei einer konventionellen TGA mit konstanter Aufheizrate kann die Probenmenge und die Ausrichtung im Probenhalter bei Hi-Res®-Versuchen wichtig sein. Dies gilt insbesondere, wenn die Probe nicht homogen ist (z. B. bei einer laminierten Folie oder einer beschichteten Fläche). Bei Proben dieser Art ist es zu empfehlen, mehrere Scans durchzuführen, bei denen jeweils andere Flächen exponiert werden. Denken Sie daran, dass das Zerteilen oder Mahlen des Materials zu vollkommen unterschiedlichen Ergebnissen führen kann, da sich dadurch die physikalischen oder chemischen Eigenschaften verändern können.

Exponierte Fläche

Die exponierte Fläche spielt oft eine wichtige Rolle. Wenn Proben schmelzen, breiten sie sich in der Regel auf der Bodenfläche des Probenbehälters aus. Dadurch ändert sich die exponierte Gesamtoberfläche; handelte es sich ursprünglich um einen Einzelblock, erhöht sich die Fläche in der Regel; handelte es sich um ein Pulver, verringert sie sich typischerweise. Bei offenen Probentiegeln sollte die exponierte Gesamtfläche immer so groß wie möglich sein, damit entstehende Gase schnell freigesetzt werden und Reaktionen gleichmäßig ablaufen. Daher sollten Proben in Form feiner Pulver oder dünne Proben verwendet werden, die im Probenbehälter gleichförmig verteilt sind. Bei Probenbehältern mit teilweiser Druckbelastung spielt die exponierte Fläche eine deutlich geringere Rolle.

Im Allgemeinen werden Probengrößen im Bereich von 5 bis 15 mg empfohlen. Reagiert das Probenmaterial exotherm oder ist es autokatalytisch, kann die Wärmeentwicklung bei kleineren Probenmengen leichter kontrolliert werden. (Dies gilt insbesondere für das Hi-Res--Verfahren mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit.) Andererseits werden größere Probenmengen (50 mg bis 100 mg) empfohlen, wenn bei Reaktionen sehr geringe Masseänderungen (unter 1%) gemessen werden. Im Interesse einer maximalen Masseauflösung sollte die Probenmasse kleiner sein als die maximal messbare TGA-Probenmasse von 100 mg.

Ein Problem bei sehr großen Proben, die sich schnell und fast vollständig zersetzen, liegt darin, dass die Gasspülung des Ofens möglicherweise nicht in der Lage ist, alle freigesetzten Komponenten abzuführen und es zu einer gewissen Kontamination von Wand und Kühlmantel des Ofens kommt. Dies kann die restliche Durchführung des Versuchs und zukünftige Scans beeinträchtigen.

Blasenbildung

Wenn mittelgroße oder große Probenmengen analysiert werden, müssen Sie auf die richtige Platzierung des Thermoelements achten. Einige Stoffe, insbesondere Polymere, bilden bei Erwärmung eine „Haut“ auf der Außenfläche der Probe, die den Massetransport der flüchtigeren Komponenten behindert.

Diese Proben bilden Blasen, die sich so weit ausdehnen können, dass sie das Thermoelement berühren, so dass die Versuchsergebnisse unbrauchbar werden und das Thermoelement möglicherweise kontaminiert wird. So wie man die größten Kaugummiblasen durch lange, langsame Atemzüge bildet,

bilden sich die größten Gasblasen in Proben, die allmählich erwärmt werden. Aus diesem Grund spielt die Blasenbildung beim Hi-ResTM-Verfahren eine größere Rolle als bei der herkömmlichen TGA.

Eine andere Folge der Blasenbildung ist eine kleine, unerwartete und plötzliche Masseänderung mit entsprechenden Impulsspitzen, wenn die Blase platzt, in der Kurve für die prozentuale Masseänderung pro Minute. Ein sehr gutes Beispiel für das durch die Blasen verursachte Rauschen ist der Scan von Ethylenvinylazetat in den Abbildungen 7 und 8. In Abbildung 7 ist der Einfluss der Blasenbildung und des Blasenplatzens durch einen plötzlichen Abfall der Massemesswerte bei etwa 400°C während der zweiten Masseverlustsphase zu erkennen. In der Ableitungskurve zeigt sich dies als Peakschulter. In Abbildung 8 lassen sich deutlich die Bildung und das Platzen mehrerer großer Blasen zwischen der 65. und 85. Versuchsminute auf der Kurve der prozentualen Masseveränderung pro Minute erkennen. Auch diese Effekte wirken sich bei Hi-Res-TGA-Scans deutlicher aus, da sich aufgrund des langsameren Aufheizvorgangs größere Blasen bilden. Die beste Lösung zur Beseitigung des durch Blasen verursachten Rauschens ist die Verringerung der Auflösungseinstellung und / oder die Erhöhung der maximalen Aufheizrate. Eine Verringerung der Probengröße kann ebenfalls hilfreich sein.

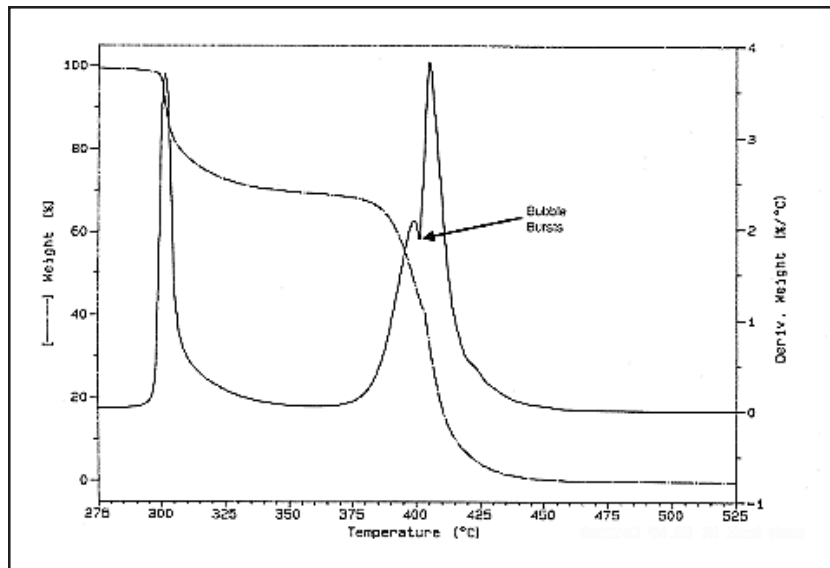


Abbildung 7

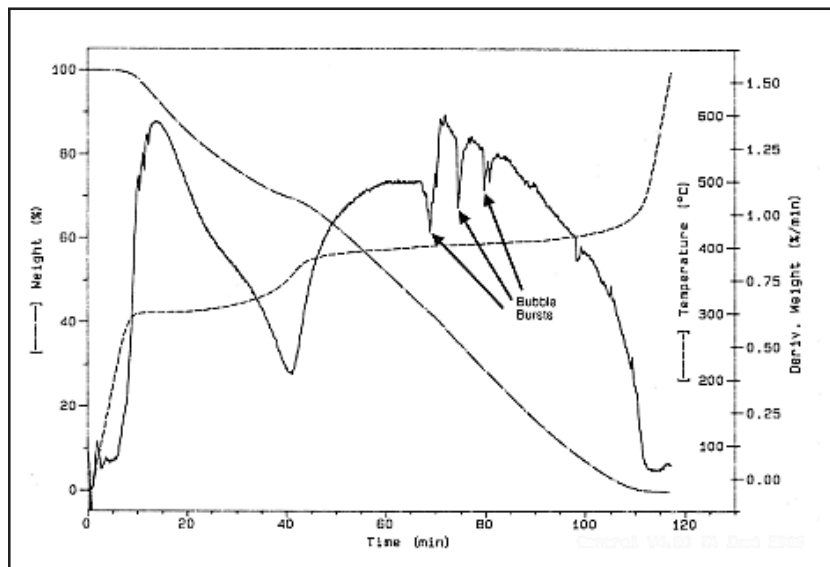


Abbildung 8

Platzierung des Thermoelements

Im Allgemeinen sollte das Thermoelement 2 bis 5 mm über der Bodenfläche des Probenbehälters platziert werden (1 bis 4 mm über der Kante). Bei den meisten Anwendungen wird eine Platzierung von 1 mm über der Kante empfohlen. Größere Abstände verschlechtern die Wärmeregulation nicht und sind mitunter zweckmäßig, um Nebenwirkungen durch die Selbsterhitzung der Probe oder durch Blasenbildung zu reduzieren.

Auswirkungen auf die Datenanalyse

Die Hi-Res™-TGA verursacht aufgrund der dynamischen Änderung der Aufheizraten eine sehr deutliche Nichtlinearität der Datenpunkte über Übergangsbereiche hinweg, die auf Funktion von der Temperatur abgetragen werden. Dies ist bei der Erstellung von Diagrammen kein Problem. Wenn jedoch bei Datenanalyseberichten eine automatische Grenzwertauswahl erfolgt, ist das Messdatenauswertungsprogramm mitunter nicht in der Lage, die Positionen der Grenzwerte festzulegen. Ein solcher Fall lässt sich durch Kurvenmarkierungen und Tangenslinien erkennen, die schlecht mit der Massekurve zusammenpassen oder eventuell sogar keine Berührung mit der Kurve haben.

Dieses Problem entsteht durch die feste Größe des Übergangsanfangs- und Endfensters (der ersten und letzten 12,5% des Analysebereichs). Das Messdatenauswertungsprogramm nimmt an, dass die Datenpunkte in diesem Bereich gleichförmig verteilt sind. Wenn die Anzahl der Datenpunkte der Basislinie eines Fensters im Vergleich zur Anzahl der Datenpunkte im Anstiegsbereich des Fensters sehr klein ist (wie es bei Hi-Res-Scans die Regel ist), werden die Tangenslinien übermäßig stark für diesen Punkte-Cluster gewichtet und fast vertikal dargestellt oder berühren die Kurve gar nicht mehr.

Bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn die Anfangs- und Endgrenzwerte für den Übergang weiter vom Übergang weg verschoben werden, so dass das Anfangs- und Endfenster nur die Basislinie der Kurve enthält. Lässt sich das Problem so nicht beheben, können die Übergangsmarkierungen manuell auf der Kurve platziert werden.

Ableitungsdiagramme

Ein anderes Problem, das bei der Datenanalyse durch ungleichmäßig verteilte Temperaturdatenpunkte verursacht wird, sind ungewöhnlich verlaufende oder abgeflachte Ableitungskurven in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Erscheinung geht auf die Annahme zurück, dass die Datenpunkte auf einem sich verschiebenden Fenster (dem Glättungsfenster), mit dem die Ableitung berechnet wird, gleichmäßig verteilt sind. Wenn das Glättungsfenster für die Ableitung zu breit ist, werden die Peaks der Ableitung abgeflacht und die Auflösung verschlechtert sich. Wenn das Glättungsfenster zu schmal ist, sind die Peaks der Ableitung zu spitz und zu stark verrauscht.

Das Standard-Glättungsfenster liegt bei Ableitungen in Bezug auf die Zeit bei 0,2 Minuten (%/min und %/min/min) und bei Ableitungen in Bezug auf die Temperatur bei 10°C (°C/min und °C/min/min). Bei typischen Scans mit Hi-Res™-TGA kann die Qualität der Ableitungsdiagramme in Bezug auf die Temperatur durch Verkleinerung des Temperaturfensters auf 5°C verbessert werden. Wenn extrem scharfe Ergebnisse erwünscht sind, probeweise ein kleineres Fenster einstellen. Weniger als 1°C wird nicht empfohlen. Das Glättungsfenster für die Zeit braucht normalerweise nicht angepasst zu werden. Wenn die Zeitableitung besonders verrauscht ist, kann das Fenster bis auf eine Minute vergrößert werden.

Bei der herkömmlichen TGA mit konstanter Aufheizrate sind die Plots der prozentualen Masseänderung pro Minute und die Plots der prozentualen Masseänderung pro °C im Wesentlichen identisch, da eine direkte lineare Beziehung zwischen Zeit und Temperatur besteht. Für die Peakanalyse und die grafische Darstellung von Übergängen wird normalerweise die prozentuale Masseänderung pro Minute ausgewählt. Beim Hi-Res-TGA-Modus gibt es keine lineare Beziehung zwischen Zeit und Temperatur, da die Aufheizrate laufend geändert wird. Bei der grafischen Darstellung der Ableitungen von Masseänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Hi-Res-TGA-Scan sollte die prozentuale Masseänderung/°Celsius verwendet werden. Eine grafische Darstellung der prozentualen Masseänderung pro Minute in Abhängigkeit von der Temperatur kann dennoch geeignet sein, um kleinere Übergänge zu erkennen und die Reaktionsgeschwindigkeiten zu bestimmen.

Anpassung der Aufheizrate

Die Aufheizrate wird schon seit langem zur Steuerung der Auflösung von Übergängen eingesetzt. Bei Thermoanalysen werden Versuche meist mit Aufheizraten von 20°C pro Minute durchgeführt; die Aufheizrate wird auf 5 oder 1°C pro Minute bei schwer auflösbaren Übergängen reduziert. Auf diese Weise soll auch oft nur kontrolliert werden, ob noch weitere interessante Ergebnisse feststellbar sind, die bei einem schnelleren Scan übersehen worden sein könnten. Scans mit 1°C/min werden normalerweise nicht routinemäßig durchgeführt, da dafür eine enorme Versuchszeit benötigt wird.

Bei der Hi-Res™-TGA wird die Aufheizrate automatisch verändert, um die Vorteile langsamer Aufheizraten bei Übergängen und kurzer Aufheizraten für die Basislinie zu kombinieren. Dennoch ist es immer noch erforderlich, eine maximale Aufheizrate festzulegen. Der Grund liegt darin, dass bei der Hi-Res-TGA wie bei einer normalen TGA mit konstanter Aufheizrate die maximale Aufheizrate die Versuchsergebnisse beeinflusst und daher bei der Versuchseinrichtung berücksichtigt werden muss.

Die Einstellung der Aufheizrate ist besonders kritisch, wenn die Übergänge einer überlappten Gruppe auf der Temperaturachse sehr dicht beieinander liegen. Bei 50°C/min können die normalen Temperaturverzögerungen im TGA-Ofen so groß sein, dass keine Erkennung des ersten Übergangs möglich ist und eine Trennung von den anderen Übergängen der Gruppe erschwert wird. Dies fällt insbesondere dann auf, wenn die Basislinie mit der prozentualen Masseänderung pro Minute vor einem schnellen Übergang relativ konstant ist und mehrere Größenordnungen unter der Peakrate des Übergangs liegt. Bei den meisten Routineversuchen wird eine Aufheizrate von 20°C/min statt 50°C/min empfohlen; positive Auflösungseinstellungen sollten insbesondere dann verwendet werden, wenn nur ein Scan für jede unbekannte Probe durchgeführt werden kann. Einstellungen unter 10°C/min sind in der Regel nicht erforderlich.

Bei negativen Auflösungseinstellungen unterscheidet sich die Auswahl der Aufheizraten in der Regel deutlich, weil die Störungen durch die Reaktionsgeschwindigkeit minimiert werden müssen. Im Allgemeinen sind die günstigsten Aufheizraten bei negativen Auflösungseinstellungen 1, 2, 5 und 10°C/min. Versuchen Sie es zunächst mit 5°C/min.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Hi-Res-Verfahren mit Dynamikrate (positive Auflösungseinstellung) und mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit (negative Auflösungseinstellung) liegt darin, dass die ausgewählte maximale Aufheizrate bei negativer Auflösungseinstellung nur einen oberen Grenzwert darstellt, bei positiver Auflösungseinstellung jedoch einen Verstärkungsfaktor. Mit anderen Worten, die maximale Aufheizrate ist bei negativer Auflösungseinstellung für die Wärmeregulierung irrelevant. Dies gilt nicht für Fälle, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit so weit absinkt, dass Aufheizraten über diesen oberen Grenzwert hinaus benötigt werden, um die ausgewählte Masseänderung pro Minute beizubehalten.

Bei negativen Auflösungseinstellungen sehen Übergänge bei den verschiedenen Aufheizraten mehr oder weniger identisch aus, solange die maximale Aufheizrate hoch genug ist, dass der Übergang bei dem ausgewählten Sollwert für die prozentuale Masseänderung pro Minute abgeschlossen werden kann, aber nicht so hoch, dass Fehler bei der prozentualen Masseänderung pro Minute auftreten. Beachten Sie jedoch Folgendes: *Die Geschwindigkeit der Hintergrundmasseänderung (Basislinienänderung) wird bei höheren maximalen Aufheizraten erhöht.* Auf diese Weise verschiebt sich die Hintergrundwert der prozentualen Masseänderung pro Minute näher zu dem Kontrollpunkt, den Sie mit der Auflösungseinstellung ausgewählt haben. Wenn der Hintergrundwert der prozentualen Masseänderung pro Minute verwechselt ist, kann der Steuerungsalgorithmus durch das Rauschen gestört werden, so dass er fälschlicherweise den Anfang eines Übergangs erkennt und somit vorzeitig die Aufheizrate reduziert, um ein Überschreiten des Sollwertes zu vermeiden. In extremen Fällen kann es zu einer zyklischen Aufheizung kommen, insbesondere bei hohen Empfindlichkeitseinstellungen (siehe Abbildung 13). Zur Beseitigung dieses Problems muss die maximale Aufheizrate und/oder die Empfindlichkeitseinstellung verringert werden.

Anpassung der Auflösungseinstellung

Mit dem Parameter Auflösungseinstellung wird der Wertebereich für die prozentuale Masseänderung pro Minute ausgewählt, in dem die Heizregelung die Aufheizrate ändert, um auf Änderungen in der Geschwindigkeit der Masseänderung zu reagieren. Bei der Dynamikrate (positive Auflösungseinstellungen) ist der durch jede Auflösungseinstellung gewählte Wertebereich für die prozentuale Masseänderung pro Minute relativ groß (etwa zwei Größenordnungen). Die Breite dieses Bereichs lässt sich mit Hilfe des Empfindlichkeitsparameters anpassen.

Beim Verfahren mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit (negative Auflösungseinstellungen) definiert die Auflösungseinstellung den Wert für die prozentuale Masseänderung pro Minute, der als Steuerungswert für die Ofenheizung verwendet wird. In diesem Fall passt das System die Aufheizrate nach Bedarf an, um diese konstante Geschwindigkeit der Masseänderung beizubehalten. In Tabelle 1 (nächste unten) finden Sie die Werte für die negativen Auflösungseinstellungen und die zugehörigen Werte für die prozentuale Masseänderung pro Minute.

Tabelle 1:
Negative Auflösungseinstellungen und die zugehörigen Werte

Aufl	%/min	Aufl	%/min	Aufl	%/min	Aufl	%/min
-0,1	28,2	-2,1	2,82	-4,1	0,282	-6,1	0,0282
-0,2	25,1	-2,2	2,51	-4,2	0,251	-6,2	0,0251
-0,3	22,4	-2,3	2,24	-4,3	0,224	-6,3	0,0224
-0,4	20,0	-2,4	2,00	-4,4	0,200	-6,4	0,0200
-0,5	17,8	-2,5	1,78	-4,5	0,178	-6,5	0,0178
-0,6	15,8	-2,6	1,58	-4,6	0,158	-6,6	0,0158
-0,7	14,1	-2,7	1,41	-4,7	0,141	-6,7	0,0141
-0,8	12,6	-2,8	1,26	-4,8	0,126	-6,8	0,0126
-0,9	11,2	-2,9	1,12	-4,9	0,112	-6,9	0,0112
-1,0	10,0	-3,0	1,00	-5,0	0,100	-7,0	0,0100
-1,1	8,91	-3,1	0,891	-5,1	0,089	-7,1	0,0089
-1,2	7,94	-3,2	0,794	-5,2	0,079	-7,2	0,0079
-1,3	7,08	-3,3	0,708	-5,3	0,071	-7,3	0,0071
-1,4	6,31	-3,4	0,631	-5,4	0,063	-7,4	0,0063
-1,5	5,62	-3,5	0,562	-5,5	0,056	-7,5	0,0056
-1,6	5,01	-3,6	0,501	-5,6	0,050	-7,6	0,0050
-1,7	4,47	-3,7	0,447	-5,7	0,045	-7,7	0,0045
-1,8	3,98	-3,8	0,398	-5,8	0,040	-7,8	0,0040
-1,9	3,55	-3,9	0,355	-5,9	0,036	-7,9	0,0036
-2,0	3,16	-4,0	0,316	-6,0	0,032	-8,0	0,0032

Bei der ersten Auswahl und späteren Anpassung der Auflösungseinstellung können die Werte nicht exakt bestimmt oder berechnet werden. Die Auswahl richtet sich vor allem nach Erfahrungswerten und einigen allgemeinen Richtlinien. Der Grund dafür liegt darin, dass keine einzelne Auflösungseinstellung zu drastisch abweichenden Ergebnissen von allen anderen Einstellungen führt. Die Änderungen sind vielmehr allmählicher Natur. Ein anderer Grund für Versuche mit mehr als einer Einstellung liegt

darin, dass einige Stoffe anders als andere auf eine Erhöhung oder Verringerung der Auflösungseinstellung reagieren. Dies liegt daran, dass Übergänge sowohl von der Zeit als auch von der Temperatur abhängen, und an der Wechselwirkung zwischen der Geschwindigkeit der Masseänderung (%/min) und der Aufheizrate (°Celsius pro Minute). Mit einer zunehmenden prozentualen Masseänderung pro Minute verringert der Steuerungsalgorithmus die Aufheizrate. Die verringerte Aufheizrate bewirkt jedoch in der Regel auch eine Verringerung der prozentualen Masseänderung pro Minute und umgekehrt. Wird daher versucht, die optimalen Auflösungseinstellungen direkt aus den Daten für die prozentuale Masseänderung pro Minute der vorhergehenden Versuche zu berechnen, sind die Ergebnisse sehr fragwürdig und oft frustrierend.

Mit Hilfe von Richtlinien und Faustregeln lässt sich der Auswahlvorgang wesentlich einfacher gestalten. Wie bereits im Abschnitt über die Hi-Res®-Rampen beschrieben, sollte bei nicht vorgegebener Auflösungseinstellung als Anfangseinstellung die Auflösungseinstellung +3,0 mit einer Aufheizrate von 50°C/min verwendet werden. Dadurch ergibt sich ein schneller Scan bei moderater Anwendung des Hi-Res™-Aufheizverfahrens. Die Ergebnisse sind mindestens so gut wie bei einem herkömmlichen Scan mit 20°C/min des gleichen Materials, meist jedoch besser. Falls es die Zeit erlaubt, ist es oft nützlich, einen Scan mit einer konstanten Aufheizrate von 20°C/min mit dem gleichen Material durchzuführen, um Vergleichsdaten zu haben.

Zweckmäßige Auflösungseinstellungen

Sobald Erfahrungen mit Hi-Res--TGA vorliegen, werden Sie feststellen, dass die zweckmäßigsten Auflösungseinstellungen im positiven Bereich bei +3,0 bis +5,0 bzw. im negativen Bereich bei -3,0 bis -5,0 liegen und Anpassungen von $\pm 0,5$ in der Regel ausreichen. Dies gilt in ähnlicher Weise auch für die Aufheizraten. Sie können die Aufheizrate auf jeden Wert zwischen 0,01 bis 200,0°C/Minute in Schritten von 0,01°C einstellen. In den meisten Fällen werden jedoch nur die Einstellungen 1, 5, 10, 20 und 50°C/min verwendet, da auch feinere Einstellungen keine deutlich besseren Ergebnisse liefern. Allein durch die Berücksichtigung dieser Hinweise reduziert sich die Anzahl der Auflösungseinstellungen von 80 für jeden Hi-Res-Modus auf nur noch 5, und es können dennoch die meisten interessanten Stoffe analysiert werden.

Wie sollte nach Abschluss des ersten Hi-Res--Versuchs weiter vorgegangen werden? Wenn der erste Versuch mit einer Auflösungseinstellung von 3,0

durchgeführt wurde, einen zweiten Versuch mit der Auflösungseinstellung 4,0 durchführen. Die Erhöhung der Auflösungseinstellung um eine ganze Zahl erhöht im Allgemeinen die Zeit bis zum Abschluss des TGA-Scans um den Faktor 2 bis 5. Sie müssen daher bedenken, ob Sie die zusätzliche Versuchszeit und auch die zusätzliche Vorbereitungszeit aufbringen können. Diese Balance zwischen der höheren Versuchszeit und der angemessenen Auflösung ist in der Regel der entscheidende Faktor bei der Entscheidung, welche Auflösungseinstellung verwendet werden soll.

Der Vorteil eines größeren Einstellbereichs und einer größeren „Auflösung“ für die Auflösungseinstellung, die normalerweise nicht benötigt werden, liegt darin, dass in seltenen Fällen manche Stoffe eine sehr genaue Einstellung oder eine extreme Behandlung erfordern. Dabei darf nicht vergessen werden, dass die maximale Aufheizrate ein genauso wichtiger Faktor für die Auflösung ist wie die Auflösungseinstellung.

Bei niedrigeren Auflösungseinstellungen können Stoffe, die gut voneinander getrennte Übergänge aufweisen, mit extrem kurzen Aufheizraten von beispielsweise 200°C/min bei exzellenter Auflösung in einem Bruchteil der Zeit analysiert werden, die bei einer Analyse mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit von 20°C/min erforderlich wäre. Auflösungseinstellungen von mehr als 5,0 sind dann zweckmäßig, wenn die exakten Zersetzungstemperaturen bestimmt werden sollen, oder wenn es sich um explosive Zersetzungen handelt oder die Übergänge einander sehr eng überlappen, aber stark temperaturabhängig sind.

Welche Auswirkungen die Anpassung der Auflösungseinstellung im Dynamikmodus bei ansonsten konstanten Versuchsfaktoren hat, lässt sich in Abbildung 13 (siehe Seite 53) erkennen.

Temperaturkalibrierung

Die TGA-Temperaturkalibrierung ist nützlich, wenn exakte Übergangstemperaturen benötigt werden. Die Hauptursachen für Temperaturungenauigkeiten in einem TGA-Scan sind Temperaturgradienten zwischen dem Proben-Thermoelement und der untersuchten Probe. Die Größenordnung dieser Gradienten verhält sich proportional zur Aufheizrate. Die Hi-Res®-TGA-Verfahren reduzieren von Natur aus den Temperaturgradienten durch Verlangsamen der Aufheizrate während der Übergänge.

Eine andere Möglichkeit, den Einfluss der Temperaturgradienten zu reduzieren, ist eine Temperaturkalibrierung des TGA. Die allgemeine Vorgehensweise bei der Temperaturkalibrierung ist in der Onlinehilfe und in der Dokumentation erläutert. Bei der Temperaturkalibrierung wird ein Magnetstandard verwendet, dessen Curietemperatur bestimmt wird. Die Curietemperatur entspricht dem extrapolierten Endpunkt auf einer „S“-förmigen Wärmekurve.

Wenn jedoch die Kalibrierung für Experimente mit Hi-Res™-TGA verwendet werden soll, d. h. mit Dynamikrate, konstanter Reaktionsgeschwindigkeit oder schrittweise isothermer Analyse, sollte eine konventionelle Rampe mit langsamer Aufheizrate von maximal 5°C/min für die Kalibrierung verwendet werden. Ein schnellerer Rampenanstieg wird nur verwendet, wenn die Kalibrierung für Versuche mit konstanter Aufheizrate verwendet werden soll. Der Grund dafür liegt in der Reduzierung der Aufheizrate während Übergängen durch die Hi-Res-Wärmeregelung.

Hi-Res™-Übergangstemperaturen

Die TGA liefert exakte Massemessungen in Verbindung mit relativen Temperaturinformationen. Die Auflösungseinstellung einer Hi-Res®-Rampe steuert die Reaktionsgeschwindigkeit bei Probenübergängen. Vor allem die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt die sichtbare Übergangstemperatur einer Zersetzungsreaktion.

Die Verschiebung der gemessenen Übergangstemperatur durch Änderung der Auflösungseinstellung kann ohne Weiteres um eine Größenordnung über den Temperaturgradienten liegen, die mit der Kalibrierung korrigiert werden sollen. Dieser Effekt lässt sich deutlich an dem Beispiel mit der Mischung von Bikarbonaten (siehe Abbildung 13) beobachten. Angesichts dieser Tatsache ist es in vielen Fällen akzeptabel, bei Hi-Res-TGA-Verfahren zur Zersetzungsanalyse keine Temperaturkalibrierung zu verwenden.

Hi-Res™-Empfindlichkeitssegment

Das Hi-Res-Empfindlichkeitssegment stellt einen zusätzlichen Parameter für die Hi-Res-Rampenabschnitte ein, mit dem eingestellt werden kann, wie der Hi-Res-Temperaturregelalgorithmus reagiert. Mitunter ist dies erforderlich, weil es bei typischen Probenmaterialien die unterschiedlichsten Zersetzungsvorgänge gibt. Dieses Segment hat folgendes Format:

Hi-Res sensitivity <sens_setting>

Hierbei gilt:

<sens_setting> ist die Hi-Res-Empfindlichkeitseinstellung (1,0 bis 8,0)

Beispiel:

Hi-Res sensitivity 2.0

Hi-Res-Empfindlichkeitssegmente werden sofort ausgeführt, wenn sie in einem Verfahren gefunden werden, und stellen die Empfindlichkeitseinstellung einfach auf den neuen Wert ein. Der letzte eingestellte Wert wird für alle späteren Hi-Res-Rampen verwendet, bis ein neuer Wert eingestellt ist. Wenn kein Hi-Res-Empfindlichkeitssegment in dem Verfahren gefunden wurde, bevor ein Hi-Res-Rampensegment ausgeführt wird, wird die Standardempfindlichkeitseinstellung von 1,0 verwendet.

Die Empfindlichkeitseinstellung ist ein Zahlenwert ohne Maßeinheit zwischen 1,0 (niedrigste Empfindlichkeit) bis 8,0 (höchste Empfindlichkeit). Die Einstellung wird sowohl für den Modus mit Dynamikrate (positive Auflösungseinstellung) als auch für den Modus mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit (negative Auflösungseinstellung) des Hi-Res-Rampenabschnitts verwendet. Die Einstellung kann während des Verfahrens beliebig oft verändert werden. Eine höhere Empfindlichkeit führt in der Regel zu einer längeren Versuchszeit.

Theoretische Grundlagen für die Empfindlichkeitseinstellung

Der TGA-Hi-Res™-Steuerungsalgorithmus wurde so konfiguriert, dass die meisten Übergangssituationen mit der Standardeinstellung von 1,0 analysiert werden können. Das heißt, in den meisten Fällen ist es nicht erforderlich, die Empfindlichkeitseinstellungen überhaupt zu ändern. Es ist daher wichtig zu wissen, wann und -falls erforderlich - wie die Anpassung erfolgen muss.

Die Auflösungseinstellung und die Empfindlichkeitseinstellung dürfen nicht verwechselt werden, auch wenn beide Werte die Auflösung des TGA-Scans beeinflussen. Beide Parameter lassen sich ganz einfach unterscheiden.

Mit der Auflösungseinstellung steuern Sie die Temperatur, bei der der Übergang eintritt, das heißt, Sie legen fest, wie weit diese von der theoretischen isothermen Zersetzungstemperatur entfernt ist, indem Sie die Reaktionsgeschwindigkeit (%/min) auswählen, bei der die Aufheizrate verringert wird. Je näher die Reaktion an der isothermen Zersetzungstemperatur liegt, umso geringer ist die Reaktionsgeschwindigkeit und umso länger dauert die Reaktion. Mit Hilfe der Auflösungseinstellung können die Messungen der Übergänge buchstäblich auf der Temperaturachse verschoben werden. (Siehe Abbildung 13).

Die Empfindlichkeitseinstellung steuert die Reaktion des Hi-Res-Systems auf Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit (%/min). Bei höheren Empfindlichkeitseinstellungen reagiert das System schneller bzw. „empfindlicher“ auf kleine Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit. Niedrigere Empfindlichkeitseinstellungen verzögern diese Reaktion. Die Auflösungseinstellung sollte am besten zuerst angepasst werden; dabei sollte die Empfindlichkeit auf einen niedrigen Wert eingestellt sein. Sobald gute Ergebnisse erzielt werden, kann die Empfindlichkeit erhöht werden, um festzustellen, ob weitere Verbesserungen der Auflösung erreicht werden können.

Die Anpassung der Empfindlichkeit muss vorsichtig erfolgen, da eine zu starke Erhöhung zu Schwingungen oder Anomalien in der Masse/Temperatur-Kurve führen kann.

Anpassung der Empfindlichkeit im Modus Dynamikrate

Beim Hi-Res™-Verfahren mit Dynamikrate (positive Auflösungseinstellungen) wird mit der Empfindlichkeitseinstellung die Auflösung bei einigen Übergängen weiter erhöht, sobald die richtige Auflösungseinstellung feststeht. Dies wird durch Verkleinerung des Bereichs der prozentualen Masseänderungen/min erreicht, über den die Aufheizrate proportional verändert wird. Höhere Empfindlichkeitseinstellungen ergeben fortschreitend schmalere Bereiche für die prozentuale Masseänderung/min und im Allgemeinen eine höhere Auflösung.

In diesem Modus wird mit der Auflösungseinstellung der allgemeine Bereich für die prozentuale Masseänderung/min ausgewählt, der zu Änderungen der Aufheizrate des Ofens führt. Beispielsweise wird mit der Auflösungseinstellung 3,0 für die Änderung der Aufheizrate ein Bereich von 1,0 bis 20,0 %/min eingestellt. Mit der Einstellung 4,5 dagegen wird ein Bereich von 0,1 bis 2,0 %/min eingestellt. Von den Empfindlichkeitseinstellungen hängt die relative Breite dieses Bereichs ab. Bei Einstellung 1,0 kann die gesamte Breite verwendet werden. Bei Einstellung 2,0 verringert sich der Bereich auf etwa die Hälfte des Gesamtbereichs. Bei Einstellung 3,0 verringert sich der Bereich auf etwa ein Drittel usw. bis zur Einstellung 8,0. Im Allgemeinen erreicht der Ofen bei höheren Empfindlichkeitseinstellungen die Übergangstemperatur schneller, hält danach diese Temperatur jedoch länger. Mit anderen Worten, höhere Empfindlichkeitseinstellungen sorgen dafür, dass die Regelung eher einer schrittweisen isothermen Aufheizung entspricht. (Weitere Informationen finden Sie unter „Schrittweise isotherme Aufheizung“ im Abschnitt über die Verwendung der Abbruchsegmente).

Wir empfehlen, bei der Anpassung der Empfindlichkeit für den Dynamikmodus mit einer Empfindlichkeitseinstellung von 1,0 zu beginnen und die Auflösungseinstellung zunächst auf die bestmögliche Trennung innerhalb des gewünschten Zeitfensters einzustellen. Anschließend kann die Empfindlichkeit auf 2,0, 4,0 und 8,0 erhöht werden, um festzustellen, ob sich dabei eine deutliche Verbesserung der Auflösungsergebnisse ergibt.

Es ist möglich, dass es zu keiner weiteren Verbesserung der Auflösung kommt. Dies ist in der Regel durch einander überlappende Übergänge bedingt, die stark zeitabhängig, aber nur wenig temperaturabhängig sind. In diesem Fall

spielt es keine Rolle, wie exakt eine bestimmte Temperatur gesteuert wird, da alle Einzelbestandteile des Probenmaterials mehr oder weniger bei den gleichen Zersetzungstemperaturen zerfallen, die mit der Auflösungseinstellung festgelegt wurden. Die einzige Möglichkeit zur Verbesserung der Ergebnisse ist die Verlängerung oder Verkürzung der Gesamtzersetzungsdauer durch Auswahl kleinerer oder größerer Auflösungseinstellungen.

Die Wirkung der unterschiedlichen Empfindlichkeitseinstellungen im Dynamikmodus ist in Abbildung 14 dargestellt.

Anpassung der Empfindlichkeit im Modus mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit

Bei dem Hi-ResTM-Verfahren mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit (negative Auflösungseinstellungen) wird mit der Empfindlichkeitseinstellung die Heizungsregelung angepasst, um das Überschreiten der Übergangstemperatur und Schwankungen der Heizungsregelung zu minimieren. Höhere Empfindlichkeitseinstellungen ergeben geringere Regelfehler der prozentualen Masseänderung/min und eine genauere Kontrolle des Anfangs von Übergängen. Bei niedrigeren Einstellungen ist die Wirkung umgekehrt.

Bei diesem Modus wird mit der Empfindlichkeitseinstellung die Reaktion der Heizungsregelung auf Änderungen der Geschwindigkeit der prozentualen Masseänderung (in Prozent/min) angepasst. Bei Stoffen, die langsam reagieren, sind im Allgemeinen niedrige Empfindlichkeitseinstellungen vorzuziehen, weil sich damit das Rauschen verringern lässt und die Gefahr einer zyklischen Regelung verringert wird. Wenn es jedoch sehr wichtig ist, Verfälschungen der prozentualen Masseänderung/min zu vermeiden oder die Probe sehr reaktionsfreudig ist, sind höhere Einstellungen notwendig. Das Problem bei einer zu hohen Empfindlichkeitseinstellung ist der möglicherweise auftretende Steuerungs-Zyklus bzw. ein „Schwingen“ der Aufheizrate (siehe Abb. 11).

Bei der Anpassung der Empfindlichkeitseinstellung im Modus mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit sollte mit einer Empfindlichkeitseinstellung von 1,0 begonnen werden. Danach sollten Sie den Übergang auf Überschreiten der prozentualen Masseänderung/min und auf ein eventuelles zyklisches Verhalten der Regelung prüfen. Wenn das Überspringen akzeptabel ist, sind

keine weiteren Anpassungen erforderlich. Wenn das Überspringen zu groß ist, erhöhen Sie die Empfindlichkeitseinstellung um 1,0 und prüfen erneut das zyklische Verhalten und Überspringen. Die Empfindlichkeitseinstellung weiter erhöhen, bis die Messergebnisse akzeptabel sind, oder sich die Regelung zu stark zyklisch verhält.

Wenn keine zufrieden stellende Empfindlichkeitseinstellung ermittelt werden kann, kann die Ursache eine zu niedrige Auflösungseinstellung oder eine zu hohe Aufheizrate sein. Probieren Sie in diesem Fall eine höhere Auflösungseinstellung (eine größere negative Zahl), um den Sollwert für die prozentuale Masseänderung / min zu reduzieren, und wiederholen Sie Versuch. Sollwerte im Bereich von 0,1 bis 1,0 % / min (Auflösungseinstellungen -5,0 bis -3,0) liefern im Allgemeinen die besten Ergebnisse.

Wenn der Messfehler für die prozentuale Masseänderung / min vorwiegend mit dem ersten Übergang einer Gruppe von überlappenden Übergängen zusammenhängt, liegt die Ursache vermutlich in einer zu hoch eingestellten maximalen Aufheizrate. Verringern Sie die Aufheizrate für den Hi-Res-Rampenabschnitt auf die Hälfte und wiederholen Sie den Versuch. Aufheizraten im Bereich von 1,0 bis 5,0°C / min liefern im Allgemeinen die besten Ergebnisse.

Wenn Aufheizraten über 5,0°C / min verwendet werden, wird die richtige Anpassung der Empfindlichkeitseinstellung besonders kritisch, wenn eine weiche Steuerung der Heizung beibehalten werden soll. Die Standardempfindlichkeit von 1,0 ist bei diesen höheren Aufheizraten meist zu klein und führt in der Regel zu einem signifikanten Übergangstemperaturfehler und zu einem „Schwingen“ der Heizungsregelung wie in Abb. 9. Bei höheren Aufheizraten liefert eine Einstellung von 3,0 oder 4,0 bei den meisten Materialien bessere Ergebnisse. Die Verbesserung ist in Abbildung 10 dargestellt. Wenn die Empfindlichkeitseinstellung zu hoch ist, kann es zu einem ständigen Schwingen der Regelung wie in Abbildung 11 kommen. Mit einigem Probieren kann in der Regel die optimale Einstellung ermittelt werden. Wenn sehr hohe Aufheizraten verwendet werden (über 10°C / min), ist es eventuell nicht möglich, die Schwingung der Regelung vollständig zu beseitigen. Dies sollte jedoch die quantitative Messung des Masseverlustes für den Übergang nicht beeinträchtigen.

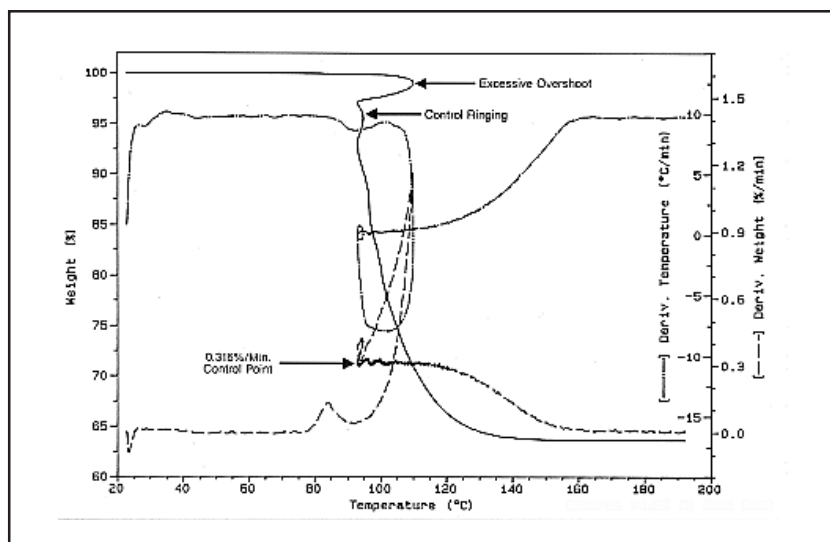


Abbildung 9
Empfindlichkeitseinstellung zu niedrig

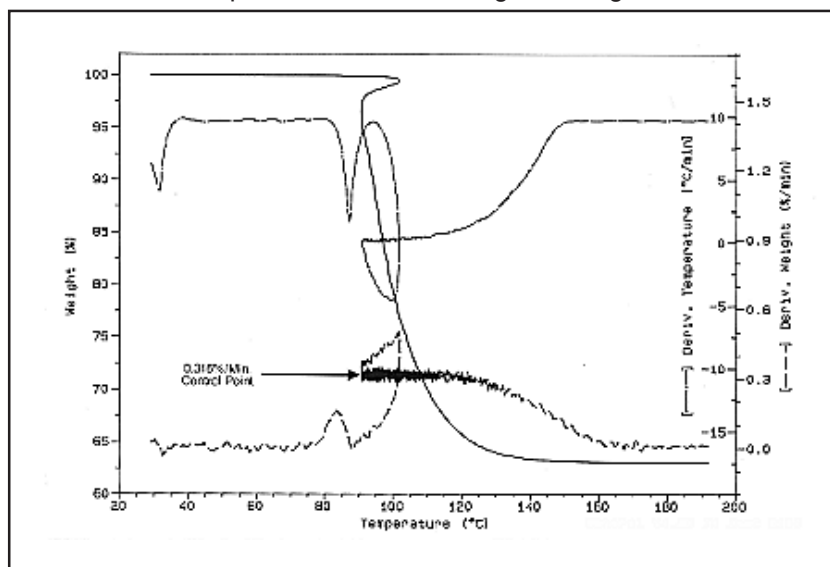


Abbildung 10
Richtige Einstellung der Empfindlichkeit

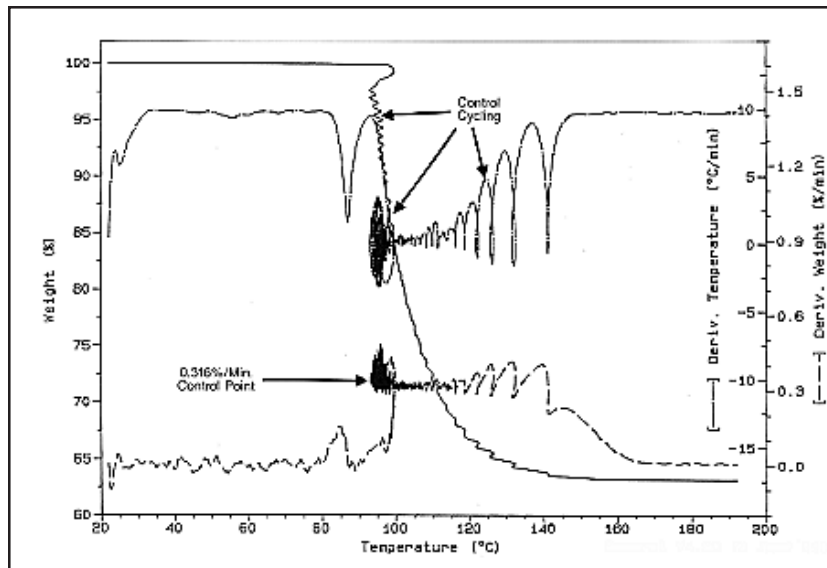


Abbildung 11
Empfindlichkeitseinstellung zu hoch

Abbruchsegment

Mit Hilfe des Abbruchsegments steht eine Möglichkeit zur Verfügung, andere Segmente des Verfahrens zu überspringen oder zu beenden, wenn bestimmte Bedingungen für die Masseänderung erfüllt sind. Dieses Segment hat folgendes Format:

Abort next seg if <signal> <condition> <value>

Hierbei gilt:

<signal> ist die Echtzeitmessung, mit der bestimmt wird, ob abgebrochen wird oder nicht (Masse % oder Masse %/min)

<condition> ist die Grenzwertbedingung für den Abbruch („<“ oder „>“)

<value> ist der Abbruchgrenzwert, der mit dem Echtzeitsignal verglichen wird.

Beispiel:

Abort next seg if % < 20.0

Abbruchsegmente werden sofort ausgeführt, wenn sie in einer Methode gefunden werden, und legen Bedingungen für das Testen des nächsten Segments fest. Der festgelegte Grenzwert, der mit den Parametern **<signal>**, **<condition>** und **<value>** beschrieben wird, wird vor und während der Ausführung des nächsten Verfahrenssegments getestet. Wenn der Grenzwert am Beginn eines Segments erreicht ist, wird dieses Segment übersprungen und das Verfahren mit dem nächsten Segment fortgesetzt. Wenn das Segment nach dem Abbruchsegment vom Typ Equilibrieren, Anfangstemperatur, Rampe, Hi-Res-Rampe, isotherm oder Schritt ist und der Grenzwert noch nicht erreicht wurde, wird der Grenzwert zweimal pro Sekunde getestet, bis das Segment normal beendet ist oder der Grenzwert erreicht wird. Wenn der Grenzwert während der Ausführung eines Segments erreicht wird, wird der Rest des Segments übersprungen. Die Ausführung der Methode wird dann mit dem nächsten Segment in der Methode fortgesetzt.

Ob für bestimmte Grenzwertarten Grenzwerte erreicht wurden, wird wie folgt geprüft:

% – Ist der Bedingungsoperator „<“ und die prozentuale Probeneinwaage kleiner oder gleich dem prozentualen Grenzwert, oder ist der Bedingungsoperator „>“ und die prozentuale Masse größer oder gleich dem prozentualen Grenzwert, ist der Grenzwert erreicht. Werte über 100% sind zulässig, damit auch Massezunahmen berücksichtigt werden können.

%/min – Ist der Bedingungsoperator „<“ und die Ableitung der prozentualen Probeneinwaage kleiner oder gleich dem Grenzwert in Prozent/Minute, oder ist der Bedingungsoperator „>“ und die Ableitung der prozentualen Masse größer oder gleich dem Grenzwert in Prozent/Minute, ist der Grenzwert erreicht. Negative Werte sind ein Signal für eine Massezunahme, positive Werte für einen Masseverlust.

Abbruchsegmente lassen sich vielseitig einsetzen, da sie vor jedem Verfahrenssegment (auch vor anderen Abbruchsegmenten) verwendet werden können, um die Ausführung eines Verfahrens dynamisch zu ändern. Beispielsweise kann mit einem Abbruchsegment in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit oder dem Masseverlust ein Spülgas umgeschaltet oder ein Event-Relais angesteuert werden. Ein Abbruchsegment vor einem Wiederholungssegment ist eine Möglichkeit, eine Programmschleife vorzeitig zu beenden. Mit Abbruchsegmenten kann eine Methode für einen bestimmten Stoff so angepasst werden, dass verschiedene Rampenabschnitte und/oder isotherme Segmente für jeden Übergangsbereich ohne Berücksichtigung bestimmter Temperaturgrenzwerte verwendet werden. Mit Abbruchsegmenten kann die Datenspeicherung so gesteuert werden, dass die Dateigröße minimal bleibt, indem die Speicherfunktion abgeschaltet oder die Datensammelrate während der Basislinienabschnitte eines Scans vergrößert wird.

Abbruchsegmente sind eine bequeme Möglichkeit zur Verkürzung von Versuchen, sobald die interessanten Daten erfasst wurden. Wenn zum Beispiel eine Heizrampenfunktion zur Analyse eines Stoffs verwendet wird, bei dem zwei Masseverluste eintreten und nur die Daten für den prozentualen Masseverlust während des ersten Übergangs interessieren, kann mit einem Abbruchsegment die Rampe nach Beginn des zweiten Masseverlusts beendet werden, wenn eine Grenzwertbedingung „%“ definiert wird. Dies ist besonders für Hi-Res-Rampen nützlich, weil die geringere Aufheizrate bei einem Masseverlust dazu führt, dass der größte Teil des Übergangs in einem sehr engen Temperaturbereich liegt, so dass sich ein Versuchsende anhand der Endtemperatur nur schwer festlegen lässt.

Schrittweise isotherme Aufheizung

Ein anderes nützliches TGA-Verfahren, das zusammen mit Abbruchsegmenten implementiert werden kann, ist die übergangsgesteuerte *schrittweise isotherme Aufheizung*. Bei diesem Prozess erfolgt die Aufheizung einer Probe durch einen Rampenabschnitt, bis eine Masseänderung mit einer bestimmten Geschwindigkeit erkannt wird; dann wird auf ein isothermes Segment umgeschaltet, um eine konstante Temperatur beizubehalten, bis der Übergang abgeschlossen ist. Danach wird die Aufheizung der Probe fortgesetzt, bis der nächste Übergang erkannt wird. Sobald dies geschieht, wird wieder die Temperatur isotherm beibehalten. Dieser Wechsel zwischen Aufheizung und isothermen Abschnitten wird so lange durchgeführt, bis schließlich die Endtemperatur erreicht ist.

Die schrittweise Aufheizung kann sehr einfach dadurch implementiert werden, dass auf einen Rampenabschnitt jeweils ein isothermes Segment folgt, so dass eine „Endlosschleife bis zum Erreichen der Endtemperatur“ entsteht. Dabei werden vor dem Rampensegment und dem isothermen Segment jeweils Abbruchsegmente platziert. Das Abbruchsegment vor der Rampe wird so eingestellt, dass die Rampe beendet wird, wenn die Abbruchbedingung „%/min“ größer ist ein vordefinierter Grenzwert. Das Abbruchsegment vor dem isothermen Segment beendet die Haltephase, wenn die Abbruchbedingung „%/min“ kleiner ist als ein zweiter Grenzwert. Ein Beispiel für dieses Verfahren ist unten dargestellt.

- 1: Nächstes Seg abbrechen wenn %/min > 0,5
- 2: Rampe 10°C/min auf 700°C
- 3: Nächstes Seg abbrechen wenn %/min < 0,05
- 4: Isotherm für 500 Minuten
- 5: Segment 1 wiederholen bis 700°C

Der Grenzwert für „%/min“ des isothermen Segments wird so gewählt, dass er der Basislinienrate der Masseänderung während des Beginns des interessierenden Übergangs bei einem normalen Scan dieses Stoffes mit konstanter Aufheizrate entspricht. (Achten Sie darauf, den gleichen Rampenanstieg zu verwenden wie bei der schrittweisen Aufheizung). Der Grenzwert „%/min“ für den Rampenabschnitt wird um etwa eine Größenordnung größer gewählt als für das isotherme Segment (aber nicht

größer als die maximale Geschwindigkeit der Masseänderung während der angestrebten Übergangsphase). Die Rampenendtemperatur und die Wiederholungsendtemperatur werden auf die Versuchsendtemperatur eingestellt. Für das isotherme Segment wird eine willkürliche Zeitdauer eingestellt, die so groß ist, dass das Segment nicht beendet wird, bevor der Grenzwert für die prozentuale Masseänderung/min erreicht ist.

Eine schrittweise Aufheizung verbessert oft die Auflösung des Übergangs, da Übergänge sowohl zeitabhängig als auch temperaturabhängig sind. Bei schrittweiser Aufheizung haben die Übergänge mehr Zeit; dadurch überlappen sie sich weniger mit benachbarten Übergängen.

Um die Vorteile der schrittweisen Aufheizung optimal zu nutzen, müssen mehrere TGA-Scans durchgeführt werden, damit eine „Feinabstimmung“ die Reaktionsgeschwindigkeitsschwellen für das Starten und Beenden der Aufheizung möglich ist. In der Regel sind relativ geringe Aufheizraten erforderlich, um ein Überspringen während der Übergänge zu vermeiden. Als Faustregel sollte eine Aufheizrate verwendet werden, die etwa einem Zehntel der Übergangstemperaturdifferenz zwischen den aufzulösenden Übergängen entspricht. Verwenden Sie z. B. als Aufheizrate vor, zwischen und nach den Übergängen $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, wenn die Übergänge 10°C auseinanderliegen. Wenn exakte Reaktionstemperaturen wichtig sind, sollten vor den angestrebten Übergängen immer langsame Aufheizraten verwendet werden, selbst wenn ihre Temperaturen deutlich getrennt sind, und der Grenzwert „%/min“ für den Rampenabschnitt sollte näher an dem Grenzwert für das isotherme Segment liegen. Um übermäßig lange Versuchszeiten zu vermeiden, können mit höheren Aufheizraten oder mit Ausgleichssegmenten Basislinienabschnitte des Scans übersprungen werden.

Ein Nachteil bei der schrittweisen Aufheizung liegt darin, dass die meisten Versuche insgesamt deutlich länger dauern als bei einem herkömmlichen Scan mit konstanter Aufheizrate. Ein weiterer Nachteil der schrittweisen Aufheizung besteht darin, dass die Entscheidung, wann der isotherme Modus beendet und das Aufheizen fortgesetzt werden soll, etwas willkürlich ist und zu falschen Annahmen über Anzahl und Größe der Übergänge führen kann.

Dies gilt insbesondere für Stoffe, deren Übergänge sich selbst bei sehr niedrigen Aufheizraten überlappen (beispielsweise die Mischung aus Natrium- und Kaliumbikarbonat im Beispielabschnitt). Allgemein gilt, dass sich mit einer schrittweisen isothermen Aufheizung Übergänge nicht zuverlässig trennen lassen, die auch bei herkömmlicher TGA mit sehr niedrigen Aufheizraten nicht getrennt werden können.

Ein weiteres Problem bei der schrittweisen Aufheizung sind entstehende Anomalien in der grafischen Darstellung des Masseverlustes in Abhängigkeit von der Temperatur. Solche Anomalien sind kleine, unerwartete zweite Masseverluste, die einem größeren Übergang folgen. Die Anomalien können durch zwei Faktoren verursacht werden.

Die erste Ursache ist eine zu hohe Aufheizrate in der Rampe nach dem Übergang. Eine geringe Menge Probenmaterial, die sich während des Übergangs noch nicht vollständig zersetzt hat, zersetzt sich nun aufgrund des schnellen Anstiegs der Ofentemperatur sehr schnell. Dies führt dazu, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit (in Prozent/min) erheblich ansteigt. Wenn die ansteigende Zersetzungsgeschwindigkeit den Abbruchgrenzwert für den Rampenabschnitt übersteigt, wird eine zweite isotherme Phase begonnen, die in der grafischen Darstellung des Masseverlustes in Abhängigkeit von der Temperatur als kleiner unerklärlicher Übergang erscheint. Im Allgemeinen ist es vorzuziehen, die gleiche Aufheizrate auf beiden Seiten eines Übergangs zu verwenden. Diese Aufheizrate kann dann beschleunigt werden, wenn die Ofentemperatur sich wieder weiter vom Übergang entfernt hat.

Die zweite Ursache für Anomalien ist das vorzeitige Verlassen der isothermen Haltephase während eines Übergangs, weil der Abbruchgrenzwert des isothermen Segments für die prozentuale Masseänderung/min zu hoch eingestellt war. In dieser Situation bleibt eine erhebliche Menge nicht zersetztes Probenmaterial übrig, das sich jetzt schneller zu zersetzen beginnt. Wie bei einem zu hohen Rampenanstieg führt auch hier die höhere Temperatur zu einer schnellen Zersetzung der Probe mit entsprechend schnellem Masseverlust (%/min); dies führt entweder zu einer weiteren isothermen Haltephase oder zu einer rückwärts gewendeten Schulter in der Masseverlustkurve.

Ein Beispiel für die Verwendung der schrittweisen isothermen Aufheizung zeigt der folgende Abschnitt „Hi-Res™-TGA - Beispiele“.

Hi-Res™-TGA - Beispiele

In diesem Abschnitt des Handbuchs finden Sie Beispiele für TGA-Scans verbreiteter Materialien. Mit Hilfe dieser Beispiele können die Ergebnisse der Hi-Res-TGA-Heizregelung mit den Ergebnissen der herkömmlichen TGA mit konstanter Aufheizrate verglichen werden. Wo es möglich ist, werden die Auswirkungen der verschiedenen Hi-Res-Verfahren und -Parameter gezeigt.

Mischung von Bikarbonaten

Mit einer Mischung aus Kaliumbikarbonat (Kaliumhydrogenkarbonat) und Natriumbikarbonat (Natriumhydrogenkarbonat) sollten die Effekte der verschiedenen Hi-Res-Verfahren und -Parametereinstellungen demonstriert werden. Die einzelnen Bikarbonate zersetzen sich zwischen 100°C und 200°C zu Karbonaten unter gleichzeitiger Freisetzung von CO₂ und H₂O. Kaliumbikarbonat zersetzt sich bei einer um ca. 50°C höheren Temperatur als Natriumbikarbonat. Bei der Mischung der beiden Bikarbonate überlappen sich die Zersetzungstemperaturen der beiden Bikarbonate und lassen sich nur sehr schwer auflösen. Diese Probe lässt sich leicht selbst durch gründliche Mischung zu gleichen Teilen von feinem Kaliumbikarbonatpulver (KHCO₃) und Natriumbikarbonatpulver (NaHCO₃) herstellen. Die Reproduzierbarkeit des Masseverlustes verringert sich bei schlechter Vermischung oder großer Korngröße. Beachten Sie, dass Kaliumbikarbonat äußerst hygroskopisch ist. Die Mischung darf nicht lange der Umgebungsfeuchtigkeit ausgesetzt werden, da es sonst zu einem deutlichen Oberflächenwasserübergang zwischen 70 °C und 100°C kommt, der sich auf die prozentualen Gesamtmasseverluste auswirkt. Halten Sie beim Mischen und der Verwendung dieser Probe die Probenentnahmebehälter sorgfältig verschlossen. Beladen Sie den TGA schnell und verwenden Sie ein trockenes Spülgas (Luft, Stickstoff oder Argon). Für alle Beispielscans der Abbildungen wurde als Spülgas trockene Luft mit 100 ml/min verwendet. Probengrößen liegen zwischen 20 und 40 mg. Geringe feststellbare Abweichungen bei der Reproduktion des Masseverlusts in den Beispielscans sind vor allem auf die Heterogenität der Probenmischung und auf Unterschiede in der Umgebungsfeuchtigkeit zwischen den Versuchsdurchläufen zurückzuführen.

Scans mit Dynamikrate

In Abb. 12 (siehe unten) sind die einzelnen Bikarbonatzersetzungen (Kurve b und d) und die Zersetzung der Mischung mit konventioneller TGA (Kurve a und e) und mit Hi-Res®-TGA mit Dynamikrate (Kurve c) dargestellt. Die Verringerung der Aufheizrate der Mischung von 20°C/min (Kurve e) auf 1°C/min (Kurve a) ergab eine sehr geringfügige Verbesserung der Auflösung. Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit dem Hi-Res-Scan mit einer Aufheizrate von 50°C/min ist zu erkennen, dass sich die Auflösung bei der Hi-Res-TGA deutlich verbessert. Dabei wird in etwa die doppelte Zeit im Vergleich zum Scan mit 20°C/min und ungefähr ein Zehntel der Zeit des Scans mit 1°C/min benötigt. Bei allen Scans wurde mit einem einzelnen Rampenabschnitt gearbeitet.

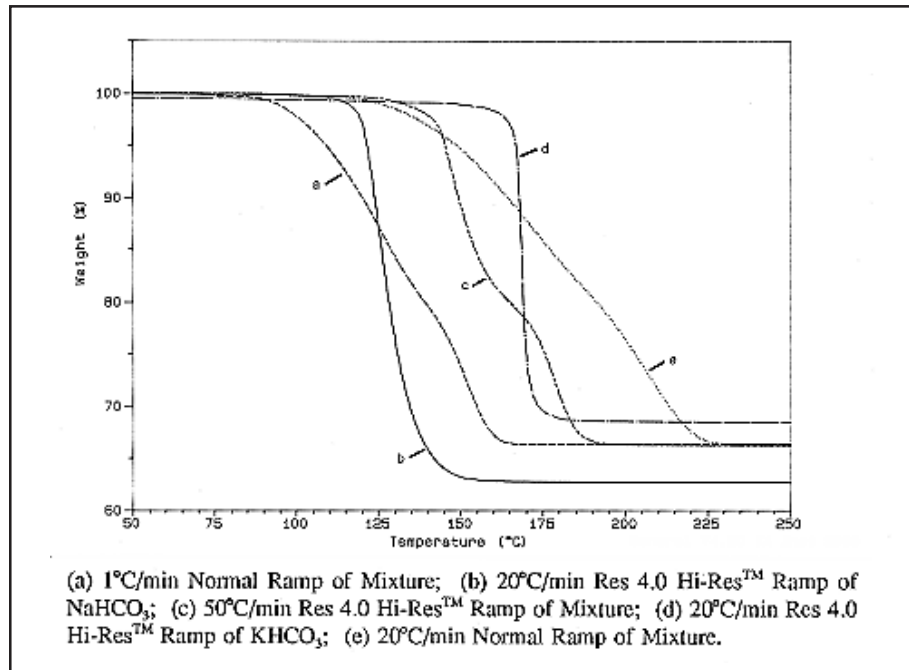


Abbildung 12

Veränderung der Auflösungseinstellung

In Abb. 13 sind die Zersetzungen der Bikarbonatmischung bei herkömmlicher konstanter Aufheizrate (Kurve a und b) zusammen mit Hi-Res-Scans mit Dynamikrate in acht verschiedenen Auflösungseinstellungen (Kurve 1 bis 8) dargestellt. Alle Hi-Res-Scans wurden mit $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und der Standard-Empfindlichkeitseinstellung von 1,0 durchgeführt. Beachten Sie, dass eine höhere Auflösungseinstellung die Auflösung bei jedem Übergang erhöht und zugleich die Übergangstemperatur verringert. Der anfängliche Masseverlust von ca. 1 % auf jeder Kurve ist auf die Verdunstung des von der Mischung absorbierten Oberflächenwassers zurückzuführen.

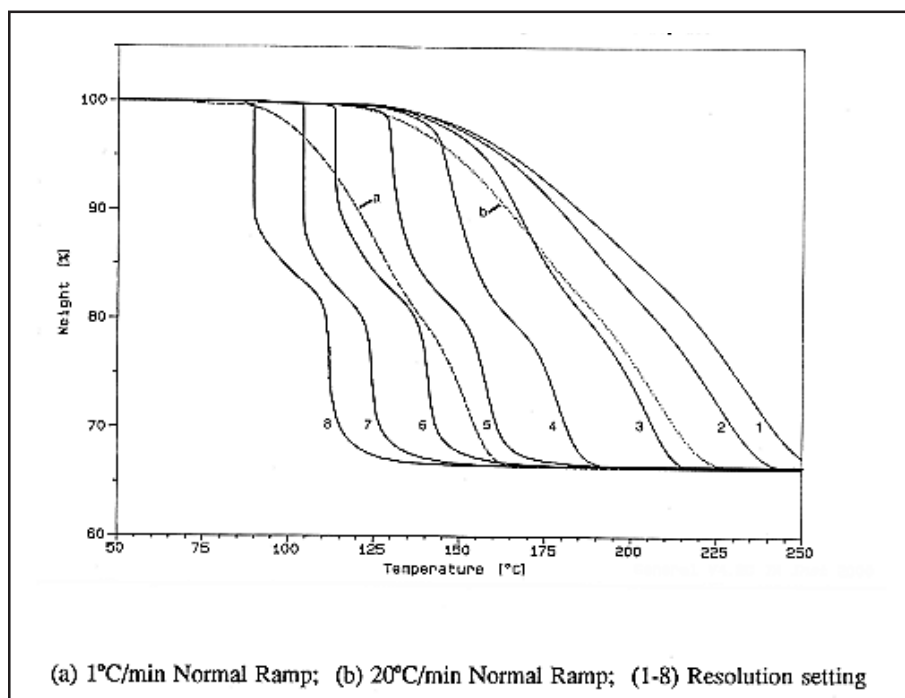


Abbildung 13

Veränderung der Empfindlichkeitseinstellung

In Abb. 14 ist die Zersetzung der Mischung bei einer herkömmlichen konstanten Aufheizrate von $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Kurve a) zusammen mit einem Hi-Res-Scan mit Dynamikrate und vier verschiedenen Empfindlichkeitseinstellungen (Kurven b bis e) dargestellt. Alle Hi-Res-Scans wurden mit $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und einer Auflösungseinstellung von 5,0 durchgeführt. Beachten Sie, dass sich durch die höhere Empfindlichkeitseinstellung die Schärfe jedes Übergangs erhöht, die Übergangstemperatur sich jedoch nicht wesentlich ändert.

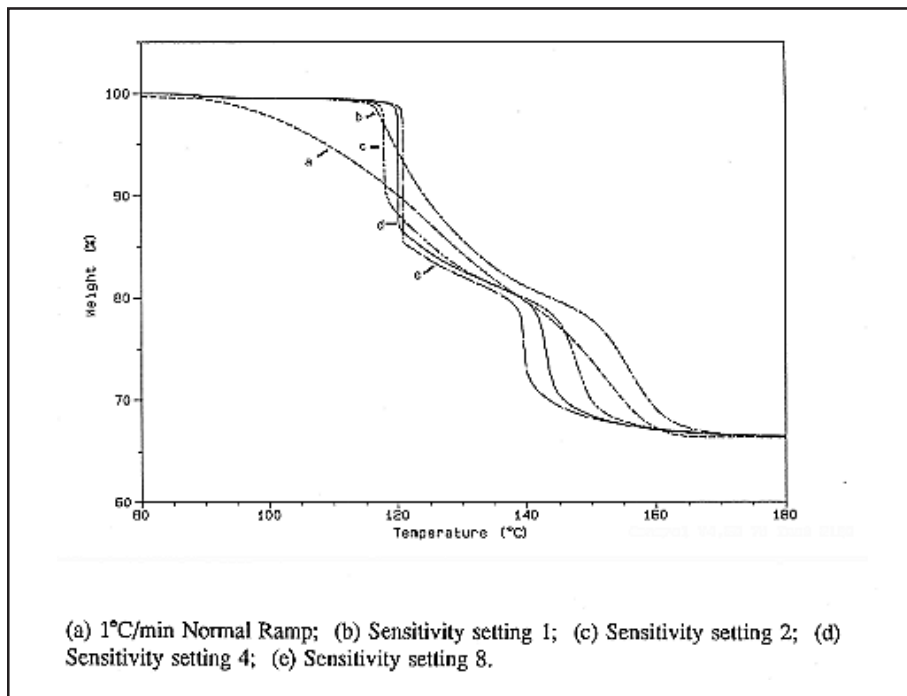


Abbildung 14

Scans mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit

In Abb. 15 (siehe unten) sind die Zersetzungen der Bikarbonatmischung bei konventioneller konstanter Aufheizrate (Kurve c und e) und die Zersetzungen bei Hi-Res™-Scans mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Einstellungen für Auflösung und Empfindlichkeit dargestellt. Kurve b zeigt den Hi-Res-Scan in einem offenen Proben Tiegel mit einer Auflösungseinstellung von -4,0 und der Empfindlichkeitseinstellung 1,0. Bei Kurve d (Auflösung -4,0) und Kurve a (Auflösung -5,0) befand sich die Probe in einem hermetisch verschlossenen DSC-Aluminiumtiegel mit einem kleinen Loch von 0,1 mm an der Oberseite. Alle Hi-Res-Scans wurden bei 5 °C/min durchgeführt.

Beim Vergleich der Kurve b mit Kurve a und d ist eine deutliche Verbesserung der Auflösung aufgrund des entstehenden Dampfdrucks in dem halbhermetischen Probenbehälter zu erkennen. Da der Proben Tiegel in Kurve b offen war, konnte sich bei der Zersetzung der Probe kein Gleichgewicht zwischen Dampfdruck und Reaktionsgeschwindigkeit einstellen. Dadurch kam es nur zu einer teilweisen Trennung der Übergänge. Der in dem geschlossenen Behälter entstehende Druck (Kurven a & d) verzögert die Kaliumbikarbonat-Zersetzung, bis das Natriumbikarbonat vollkommen zersetzt ist. Wie beim Verfahren mit Dynamikrate (Abb. 13) ist zu erkennen, dass die höhere Auflösungseinstellung (größere negative Zahl) die Übergangstemperatur verringert.

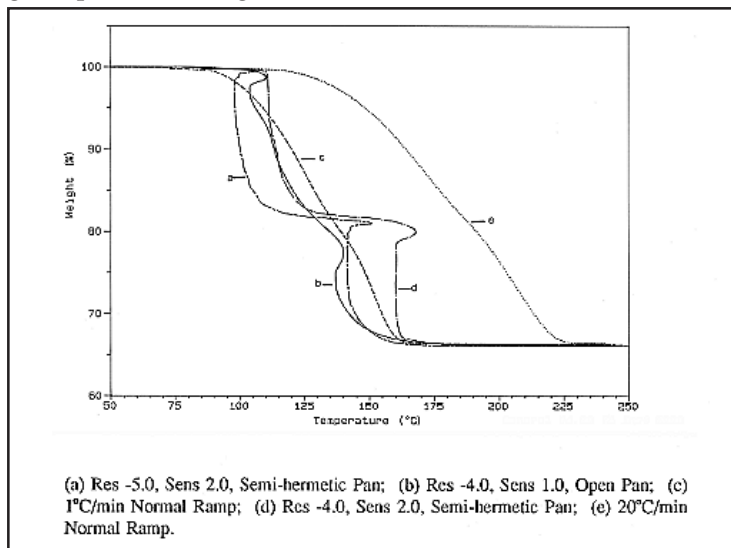


Abbildung 15

Schrittweise isotherme Scans

In Abb. 16 und 17 sind die Ergebnisse bei schrittweise isothermen Scans der Bikarbonatmischung mit einer herkömmlichen Rampe von $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und dem Abbruchsegment dargestellt. Die folgende Methode wurde für den Scan in Abb. 16 verwendet:

- 1: Nächstes Seg abbrechen wenn $\%/ \text{min} > 0,15$
- 2: Rampe $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 300°C
- 3: Nächstes Seg abbrechen wenn $\%/ \text{min} < 0,015$
- 4: Isotherm für 500 Minuten
- 5: Segment 1 wiederholen bis 300°C

Ogleich diese Methode anscheinend ausgezeichnete Trennergebnisse liefert, ist der quantitative Wert für das Masseverlust-Plateau zwischen den beiden Bikarbonatzersetzungen fragwürdig, weil auf dem Plateau kein Wendepunkt erkennbar ist und der Masseverlust sofort zunimmt, nachdem das isotherme Segment abgebrochen wurde. Das weist darauf hin, dass die beiden Zersetzungen sich noch immer überlappen und dass ein längerer isothermer Abschnitt während des ersten Übergangs zu einem niedrigeren Masseverlust-Plateau zwischen den Übergängen geführt hätte.

In Abb. 17 wurde das gleiche schrittweise isotherme Verfahren wiederholt, aber die $\%/ \text{min}$ -Schwelle der Abbruchsegmente auf kleinere Werte eingestellt ($0,05 \%/ \text{min}$ für den Rampenabbruch und $0,005 \%/ \text{min}$ für den isothermen Abbruch). Die folgende Methode wurde für den Scan in Abb. 17 verwendet:

- 1: Nächstes Seg abbrechen wenn $\%/ \text{min} > 0,05$
- 2: Rampe $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 300°C
- 3: Nächstes Seg abbrechen wenn $\%/ \text{min} < 0,005$
- 4: Isotherm für 500 Minuten
- 5: Segment 1 wiederholen bis 300°C

Der Scan in Abb. 17 ist deutlich besser als das Ergebnis in Abb. 16. Der Grund liegt darin, dass der Abbruchgrenzwert für das isotherme Segment ($0,005 \%/ \text{Minute}$) genau auf den $\%/ \text{Minute}$ -Wert der Basislinie unmittelbar vor dem Natriumbikarbonat-Übergang eingestellt wurde, der bei einem konventionellen Scan der Mischung mit einer konstanten Aufheizrate von $1^{\circ}\text{C}/\text{Minute}$ beobachtet wurde. Die theoretische Hintergrund für diese

Entscheidung ist, dass bei zwei trennbaren Übergängen die Geschwindigkeit des Masseverlusts zwischen den beiden Übergängen wieder zur Basislinie zurückkehren sollte. Der Grenzwert für %/min für den Rampenabschnitt wurde dann auf das Zehnfache des isothermen Segments eingestellt.

Obgleich der Masseverlust in Abbildung 17 plausibler erscheint, haben wir den Verdacht, dass die Zersetzung des Kaliumbikarbonats (zweiter Übergang) bereits begonnen hat, weil die Geschwindigkeit des Masseverlustes sofort ansteigt, nachdem die Aufheizung mit 88 °C wieder beginnt. Ein weiteres Problem ist die endlos lange Versuchsdauer von 1300 Minuten.

Wie aus den Ergebnissen zu ersehen ist, muss die Interpretation von Versuchsergebnissen bei schrittweiser isothermer Aufheizung stets sehr vorsichtig erfolgen. Es ist zu empfehlen, die Versuche durch andere TGA-Verfahren zu überprüfen, insbesondere wenn das Probenmaterial eine relativ unbekannte Zusammensetzung hat.

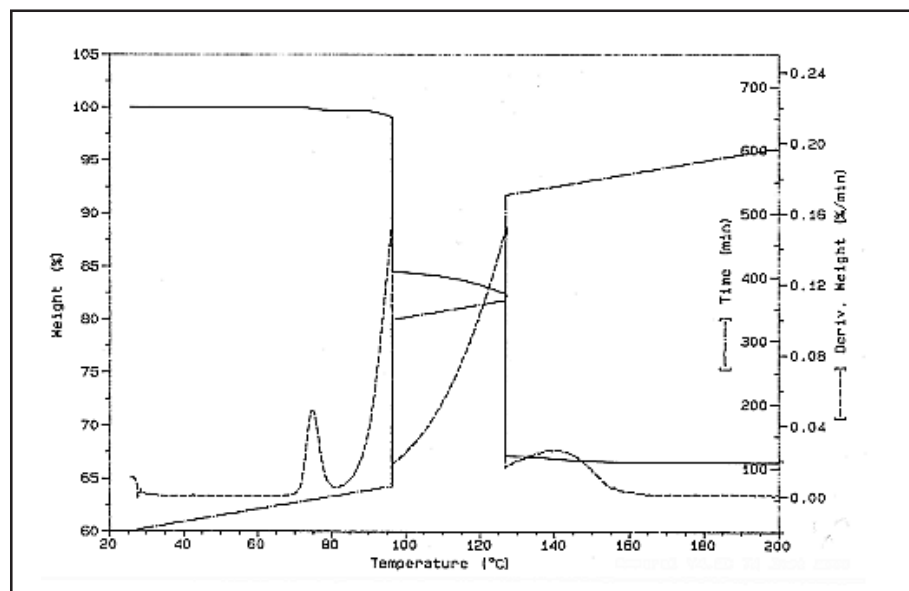


Abbildung 16

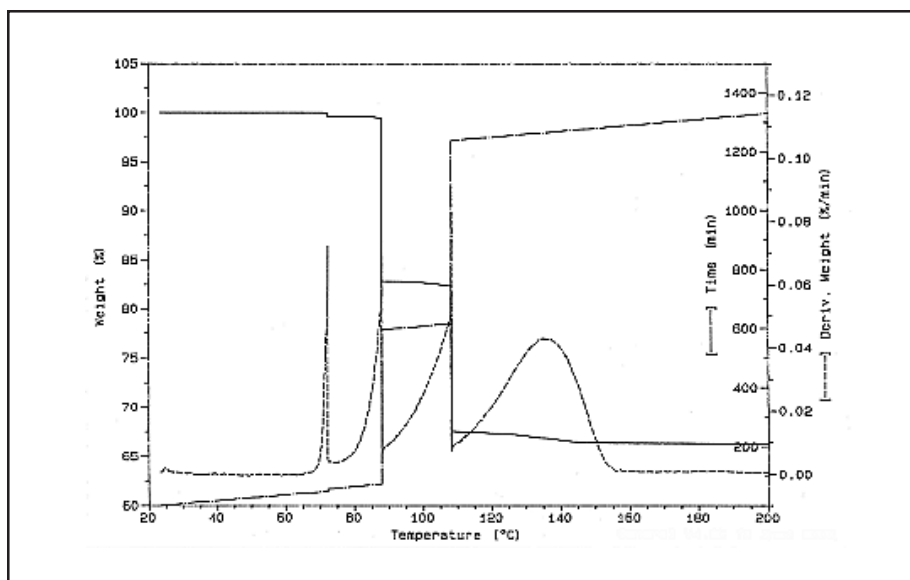


Abbildung 17

Mononatriumglutamat

In Abb. 18 wurde Mononatriumglutamat der Marke Accent® analysiert, ein häufig verwendetes Würzmittel, das drei gut auflösbare Übergänge unterhalb 500°C aufweist. Die Kurven a und c zeigen das Ergebnis der konventionellen Scans mit konstanter Aufheizrate für Mononatriumglutamat bei 1 und 20°C/min. Kurve b zeigt das Ergebnis eines Hi-Res-Scans mit Dynamikrate und einer Auflösungseinstellung von 4,0 sowie der Empfindlichkeitseinstellung 1,0. Wie aus den Ableitungen der Masseverlust-Kurven zu ersehen ist, ergibt der Hi-Res-Scan in einem Bruchteil der Zeit eine Auflösung, die mit dem Scan mit 1°C/min vergleichbar ist.

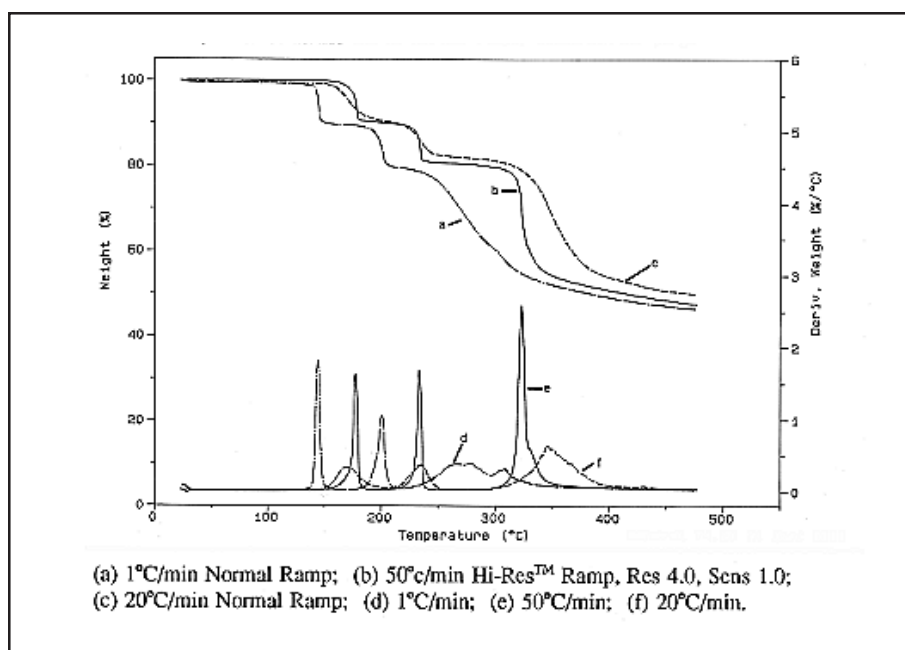


Abbildung 18

Bei der Durchführung der Probenanalyse ist zu beachten, dass Mononatriumglutamat bei diesen Temperaturen stark schäumt. Wird eine Probengröße von mehr als 10 mg verwendet, kann das Probenmaterial im Tiegel steigen und das Thermoelement zur Messung der Probentemperatur berühren. Wird Mononatriumglutamat auf Temperaturen deutlich über 500°C erwärmt, bleibt ein Rückstand, der sich nur schwer vom Probentiegel entfernen lässt.

Bananen-Toffee

In Abb. 19 und 20 wurde eine Probe aus synthetischem Bananen-Toffee analysiert, einem beliebten Konfekterzeugnis, das vor allem aus Wasser und Zucker besteht und zwischen 100°C und 500°C eine Reihe von Übergängen besitzt, die einander überlappen. Abb. 19 zeigt die Ergebnisse eines konventionellen Scans mit einer konstanten Aufheizrate von 10°C/min. Abb. 20 zeigt das Ergebnis eines Hi-Res-Scans mit Dynamikrate mit 50°C/min bei einer Auflösungseinstellung von 4,0 und der Empfindlichkeitseinstellung 1,0.

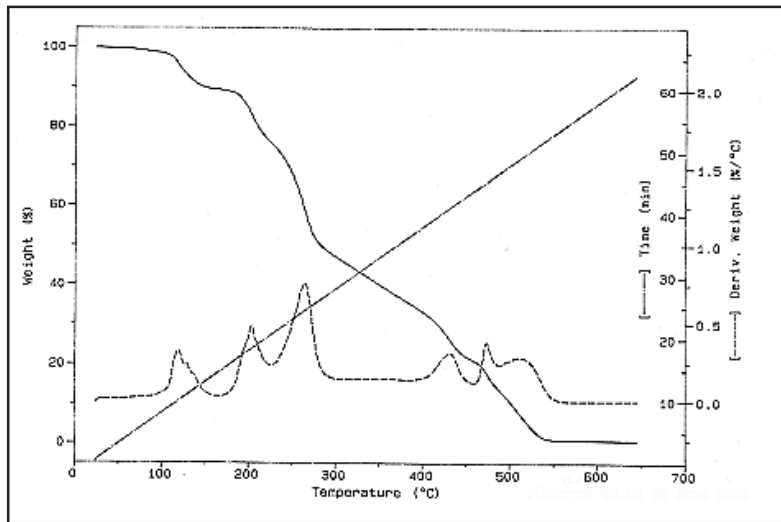


Abbildung 19

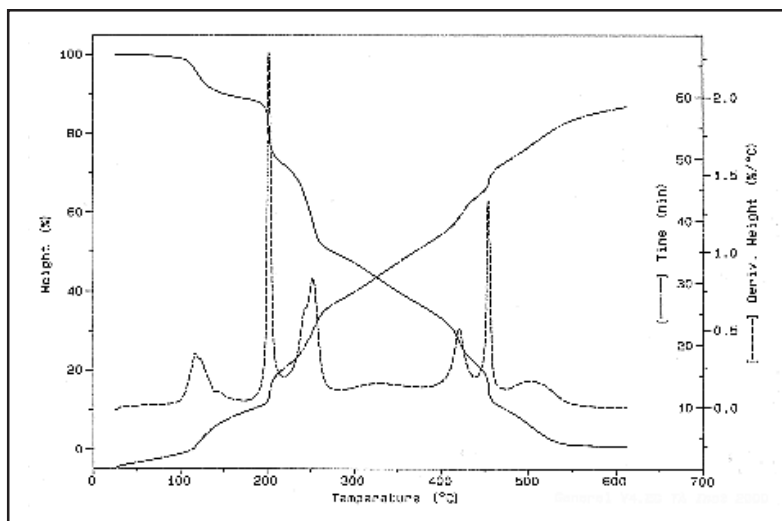


Abbildung 20

Wie aus dem Vergleich der Ableitungskurven für den Masseverlust in Abb. 19 und 20 zu ersehen, liefert der Hi-Res™-Scan eine bessere Auflösung in der gleichen Zeit wie ein herkömmlicher Scan. Möglich ist das, weil die Hi-Res-TGA-Rampe die Bananen-Toffee-Probe beim Scannen der Basislinie schnell und beim Scannen der Übergänge langsam aufheizt, so dass sich eine durchschnittliche Aufheizrate von ca. 10°C/min ergibt. Ein Scan mit 200°C/min im Hi-Res-Modus dauert bei dieser Probe etwa genauso lange wie ein normaler Scan mit 20°C/min, und die Auflösung verbessert sich in ähnlicher Weise wie bei dem Hi-Res-Scan mit 50°C/min.

Labor-Kunststoffrohr

In Abb. 21 bis 25 wurde eine Probe eines Tygon®-R-3603-Kunststoffrohrs analysiert, einem transparenten, flexiblen Rohr aus Polyvinylchlorid (PVC), das oft in Labors und der Industrie eingesetzt wird. Es gibt mehrere einander überlappende Übergänge zwischen 100°C und 350°C und danach zwei gut aufgelöste Übergänge bei ca. 400°C und 500°C. Interessant sind die Änderungen bei der Auflösung der verschiedenen Übergänge, wenn die maximale Aufheizrate sich beim konventionellen bzw. dem Hi-Res-Scan ändert.

Auf den beiden konventionellen Scans (Abb. 21 und 22) ist zu erkennen, dass die Auflösung der ersten einander überlappenden Übergänge beim Scan mit 1°C/min gut, beim Scan mit 20°C/min jedoch schlecht ist. Dagegen ist die Auflösung der beiden Übergänge bei 400°C und 500°C bei dem Scan mit 20°C/min am besten und bei dem Scan mit 1°C/min geringer. In beiden Fällen ist jedoch der kleine Rückseiten-Übergang bei 25% bis 30% Masseverlust kaum erkennbar. Ein Vergleich der Ergebnisse der herkömmlichen TGA in Abb. 21 und 22 mit dem Hi-Res-Scan mit 50°C/min in Abb. 23 zeigt, dass alle diese Übergänge bei dem Hi-Res-TGA-Scan besser und in verhältnismäßig kurzer Zeit aufgelöst werden.

Anhand von Abb. 23, 24, und 25 lassen sich die Ergebnisse einer Änderung der maximalen Aufheizrate eines Hi-Res-Scans mit Dynamikrate vergleichen. Es wurden maximale Aufheizraten von 50°C/min (Abb. 23), 20°C/min (Abb. 24) und 10°C/min (Abb. 25) in einer aus einem einzelnen Hi-Res-Rampensegment bestehenden Methode verwendet.

Die Probengröße (etwa 10,45 mg), die Empfindlichkeitseinstellung (1,0), das Spülgas (100 ml/min trockene Luft) und der Probentiegel (offener Platintiegel) blieben bei jeder Messung gleich.

Wie aus den Beispielen zu ersehen, sind sich die Ergebnisse in jedem Scan ähnlich, nur die Messung der Übergänge verschiebt sich zu etwas niedrigeren Temperaturen, wenn die Aufheizrate verringert wird, und jede Messung dauert ca. 50 % länger, wenn die Aufheizrate um 50 % verringert wird. Am meisten fällt jedoch auf, dass die Auflösung des Übergangs bei dem schnellsten Scan am besten ist. Der Grund dafür sind die höheren maximalen Aufheizraten, durch die sich die TGA-Ofentemperatur zwischen den Übergängen schneller ändern kann; dadurch verringern sich die Überlappungen der Übergänge und die Basislinie für den Masseverlust wird abgeflacht. Außerdem verringert sich die Versuchsdauer gegenüber den konventionellen Verfahren zur Erhöhung der Auflösung. Hier erkennen wir die wirklichen Vorteile der Hi-Res™-TGA mit Dynamikrate: Bessere Ergebnisse in der gleichen oder kürzerer Zeit als bei einer konventionellen TGA mit konstanter Aufheizrate.

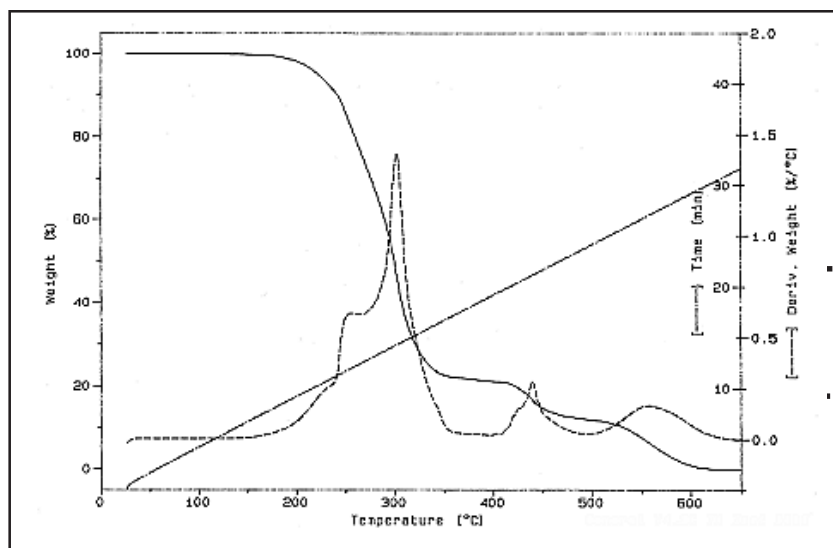


Abbildung 21

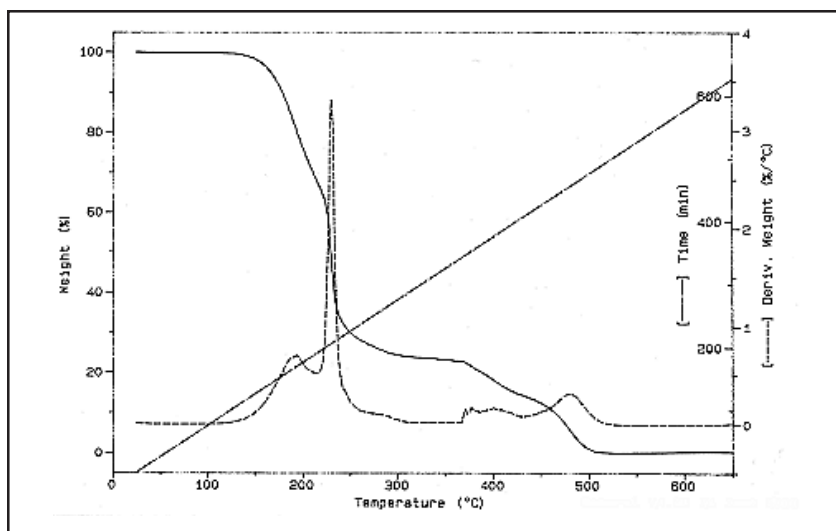


Abbildung 22

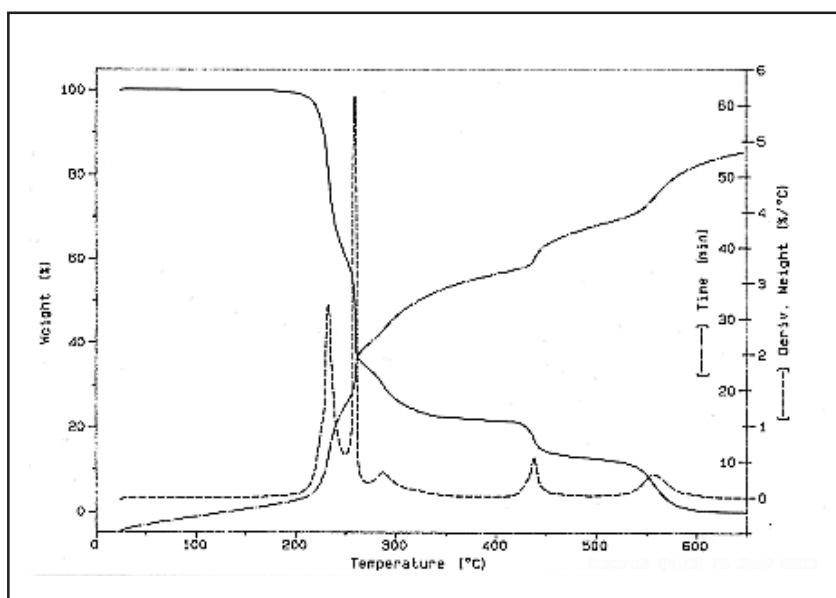


Abbildung 23

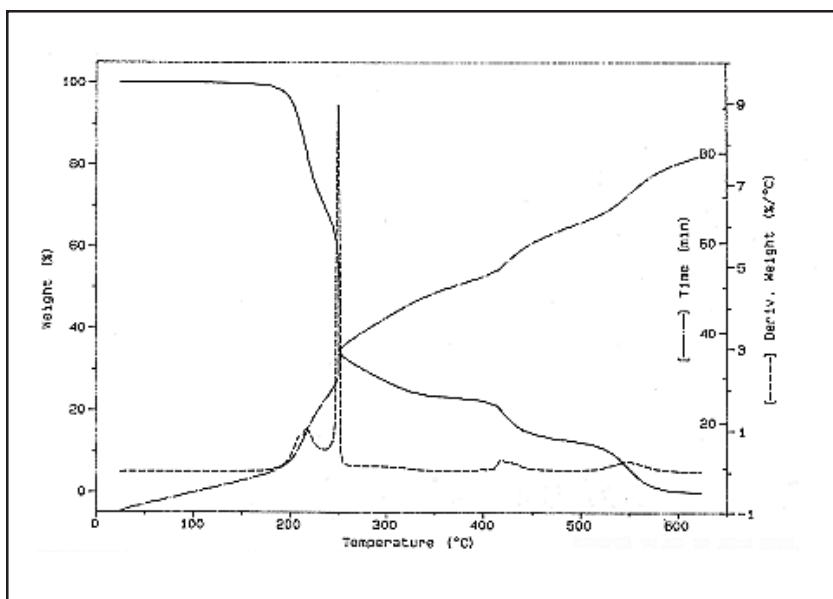


Abbildung 24

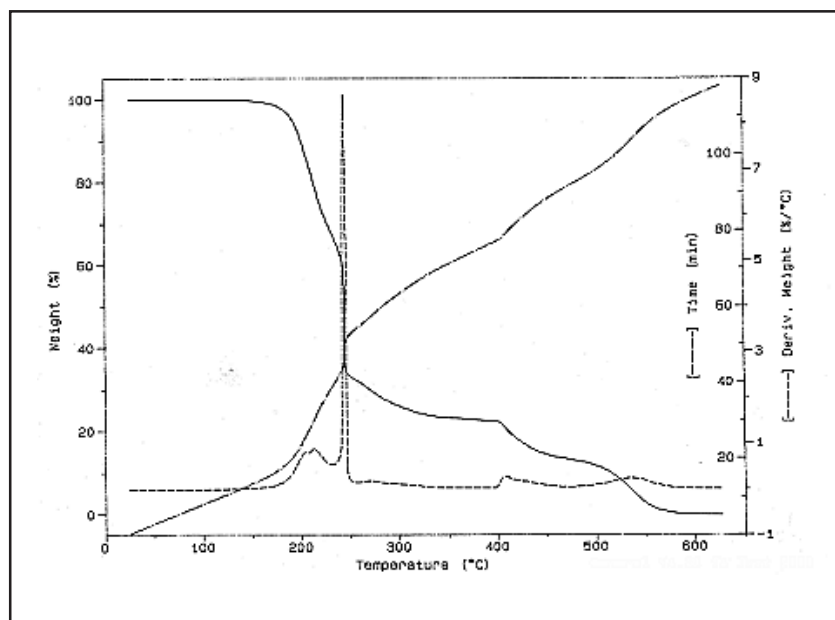


Abbildung 25

Literaturhinweise

Im Folgenden finden Sie zwei ausgezeichnete zusätzliche Publikationen, die sich bestimmten Materialien und Verfahren widmen. Sie wurden ausgewählt, weil sie einen umfassenden Überblick über die verwendeten Verfahren geben und die ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse erläutern, und nicht nur eine spezifische Analyse eines Probenmaterials bieten. Jede Publikation enthält eine ausführliche Liste mit weiteren Literaturhinweisen zu bestimmten Materialien und Verfahren.

1. Thermoanalytical Examinations Under Quasi-Isothermal -Quasi-Isobaric Conditions, F. Paulik & J. Paulik, Thermochimia Acta., 100 (1986) 23-59.
2. Controlled Transformation Rate Thermal Analysis: The Hidden Face of Thermal Analysis, J. Rouquerol, Thermochimica Acta., 144 (1989) 209-224.

Hi-Res™ ist ein Warenzeichen von TA Instruments Inc. TYGON® ist ein eingetragenes Warenzeichen der NORTON Co.

ACCENT® ist ein eingetragenes Warenzeichen von PET, Inc.

Vertretungen von TA Instruments

Nähere Informationen zu unseren neuesten Produkten und viele weitere nützliche Informationen finden Sie auf unserer Webseite unter: www.tainst.com.

TA Instruments—Waters LLC
109 Lukens Drive
New Castle, DE 19720
Tel.: +1-302-427-4000 oder
+1-302-427-4040
Fax: +1-302-427-4001

HELPLINE—U.S.A.

Bei Fragen zu Thermoanalyse-Anwendungen wenden Sie sich bitte an den Thermoanalysen-Helpdesk.
unter +1-302-427-4070.

SERVICE—U.S.A.

Service und Reparaturen:
bitte rufen Sie die Nummer +1-302-427-4050 an.

BELGIEN/LUXEMBURG

TA Instruments a Division of Waters N.V./S.A.
Raketstraat 60 Rue de la Fusée
1130 Brüssel/Bruxelles
Belgien
Tel.: +32/2 706 00 80
Fax: +32/2 706 00 81

EUROPA

TA Instruments Ltd
Cleeve Road
Leatherhead, Surrey KT22 7UQ
Großbritannien
Tel.: +44/1372 360363
Fax: +44/1372 360135

FRANKREICH

TA Instruments Division de Waters SA
1-3, Rue Jacques Monod
78280 Guyancourt
Frankreich
Tel.: +33/1 30 48 94 60
Fax: +33/1 30 48 94 51

DEUTSCHLAND

TA Instruments Deutschland
Max-Planck-Str. 11
63755 ALZENAU
Deutschland
Tel.: +49/6023 96470
Fax: +49/6023 964777

ITALIEN

Waters S.p.A.
Via Achille Grandi, 27
20090 Vimodrone (Milano),
Italien
Tel.: +39/02 27421 283
Fax: +39/02 250 1827

JAPAN

TA Instruments Japan
No. 5 Koike Bldg.
1-3-12 Kitashinagawa
Shinagawa-Ku, Tokio 140
Japan
Tel.: +813 5479 8418 (Verkauf & Anwendungen)
Fax: +813 5479 7488 (Verkauf & Anwendungen)
Tel.: +813 3450 0981 (Service & Buchhaltung)
Fax: +813 3450 1322 (Service & Buchhaltung)

NIEDERLANDE

TA Instruments
A Division of Waters Chromatography bv
Postbus 379 / Florijnstraat 19
4870 AJ Etten-Leur
Niederlande
Tel.: +31/76 508 72 70
Fax: +31/76 508 72 80

SPANIEN

Waters Cromatografia S.A.
Entenza 24 Planta Baja
08015 Barcelona
Spanien
Tel.: +34/93 600 93 00
Fax: +34/93 325 98 96

SCHWEDEN/NORWEGEN

Waters Sverige AB
TA Instruments Division
PO Box 485 Turebergsvägen 3
SE-191 24 Sollentuna
Schweden
Tel.: +46/8 59 46 92 00
Fax: +46/8 59 46 92 09

AUSTRALIEN

TA Instruments
C/O Waters Australia Pty. Ltd.
Unit 3, 38-46 South Street
Rydalmere NSW 2116
Australien
Tel.: +613 9553 0813
Fax: +61 3 9553 0813

Index

A

- Abbruchsegment 46
- Ableitungsdiagramme 32
- Anforderungen 9
- Anwendungen für Hi-Res-TGA 20
- atmosphärischer Druck 22
- Aufheizrate 33
- Auflösung des TGA-Scans
erhöhen 10
- Auflösungseinstellung
Veränderung 53
- Auflösungseinstellungen 13
 - Anpassung 34
 - zweckmäßig für Hi-Res-TGA 36
- Auswirkungen auf die
Datenanalyse 31

B

- Bananen-Toffee 60
- Beispiele
 - Hi-Res-TGA 51
- Beschreibung 8
- Bikarbonate 51
- Blasenbildung in Proben 28

D

- Druckraum 22

- Dynamikratenmodus 23

E

- eingetragene Warenzeichen 3
- Empfindlichkeitssegment 39
 - Anpassen im Dynamikrate-
Modus 41
 - Anpassung im Modus mit
konstanter
Reaktionsgeschwindigkeit 20, 42
 - Theoretische Grundlagen 40
 - Veränderung 54

F

- Feuchtigkeit 21

H

- Hintergrundinformationen 10
- Hochauflösungs-Zusatzoption 8
bis 14

L

- Literaturhinweise 65

M

- Massezunahme-Versuche 26
- Modus
 - Dynamikrate 23

konstante Reaktionsgeschwindigkeit	23	Segmente für Hi-Res	8
Modus mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit	23	Signaturanalyse	26
Mononatriumglutamat (MSG)	59	Spülgas	21
N		Q	
Patente	3	Temperaturgradienten Auswirkungen reduzieren	38
Probe		Temperaturkalibrierung	37
Ausrichtung	27	TGA	
Bikarbonate	51	Hochauflösungs-Zusatzoption	8
Blasenbildung	28	Tygon-R-3603-Kunststoffrohr	61
empfohlene Größe	28	R	
Fläche	28	Übergänge nicht auflösbare	20
Menge	27	Übergangstemperaturen	38
O		S	
Reaktionsgeschwindigkeit	24	Verfahren auswählen	22
P		Vorteile	8
Scans		T	
konstante Reaktionsgeschwindigkeit	55	TA Instruments Vertretungen	66
schrittweise isotherm	56	Telefonnummern TA Instruments	66
Scans mit Dynamikrate	52	W	
Scans mit Kalziumoxalatmonohydrat	15	Warenzeichen	3
schriftweise isotherm Beispielscans	56	www.tainst.com	66
schriftweise isotherme Aufheizung	48		
Segment			
Abbruch	46		
Hi-Res-Rampe	12		