

Diese Druckschrift behandelt praktische Erwägungen bei Bestimmungen spezifischer Wärmen mit Leistungskompensierender DSC und erläutert, wie spezifische Wärmen aus DSC-Daten errechnet werden. Sie bietet umfassende Informationen zum erfolgreichen und richtigen Messen spezifischer Wärmen mit Wärmefluss-Kalorimetern und beschreibt häufig vorkommende Fehler.

Hintergrund

Das DSC 1 von 1963 diente dem PerkinElmer-Mitarbeiter Michael J O'Neill dazu, erstmals Messungen spezifischer Wärmen (C_p) mit DSC durchzuführen, als Alternative zur Anwendung von adiabatischen und Drop-Kalorimetern. Kurz nach der Einführung des DSC 1 beschrieb O'Neill die Bestimmung von C_p -Daten¹ nach diesem Verfahren, auf dem auch die heutige Software beruht.

Anwendungsbereich

Die Bestimmung spezifischer Wärmen kann für die meisten Feststoffe und Flüssigkeiten unter der Voraussetzung erfolgen, dass sie im untersuchten Temperaturbereich thermisch stabil sind und keinen Massenverlust erleiden. Üblicherweise handelt es sich um Bereiche, die zwischen -100 °C und 600 °C liegen, zudem sind auch Messungen außerhalb dieser Grenzen durchführbar. Ausführlichere Angaben zu experimentellen Parametern und Anwendungsmöglichkeiten sind in der Beschreibung der ASTM-Testmethode E1269 enthalten.

Überblick auf die Verfahren zur C_p -Bestimmung mit DSC

Es gibt drei grundlegende Methoden zur Bestimmung spezifischer Wärmen, jede davon mit eigenen Vorteilen, die sich durch die erreichbare Richtigkeit und Einfachheit der Anwendung unterscheiden. Es bestehen jedoch Unterschiede in der Bauweise von DSC-Analysatoren und manche liefern inhärent richtigere Daten. Die hier angeführten Ergebnisse beruhen auf der Anwendung Leistungskompensierender DSC, wobei diese Kalorimeter besonders sorgfältige Messung erfordern.

1. Traditionelle 2Kurven-Methode

Hierbei wird dasselbe Probenpfännchen für zwei identische Messungen verwendet: eine Basislinienbestimmung bei leerem Pfännchen mit Deckel, sowie ein Probenmesslauf mit gleichem Pfännchen und dem Material, dessen spezifische Wärme zu bestimmen ist. Bei sorgfältiger Vorgehensweise erhält man Ergebnisse mit einer Richtigkeit von etwa 98,5 % oder besser.

2. Traditionelle 3Kurven-Methode

Diese Methode verwendet dieselbe Annäherung, wie die 2Kurven-Methode, jedoch mit einer dritten Kurve, die mit Referenzmaterial - gewöhnlich eine Saphirscheibe - erstellt wird. Die Referenzdaten dienen zur "Korrektur" der Proben Daten bei allen Temperaturen und ergeben somit eine bessere Genauigkeit, die bis zu 99,2 % der absoluten Richtigkeit erreicht. Die Methode lässt auch die Verwendung verschiedener Probenpfännchen für die einzelnen Messungen zu.

3. DSC-Methode mit Temperaturmodulierung

Dieses neuere Verfahren zur C_p -Bestimmung unterwirft das untersuchte Material einem nicht-linearen Temperaturprogramm, wobei die C_p -Daten aus der entstehenden spezifischen Wärmeflusskurve gewonnen werden. Bei sorgfältiger Anwendung erhält man Ergebnisse mit einer absoluten Richtigkeit von 99,5 %. Auf diese Technik wird hier nicht näher eingegangen.

Experimentelle Besonderheiten

Wie bei jeder Analysentechnik hat die Sorgfalt des Anwenders eine entscheidende Auswirkung auf die Gesamtgenauigkeit der Bestimmung und besteht in einem Zusammenwirken mehrerer Faktoren, die für erfolgreiche Messungen verantwortlich sind. Bei allen Methoden der Cp-Bestimmung muss Folgendes in Erwägung gezogen werden:

- Die Genauigkeit bei der Ermittlung der Probenmasse
- Eigenschaften der Probenpfännchen und der Proben
 - Ebenheit der Probenpfännchen
 - Form und Ebenheit der Proben
 - Platzierung des Probenpfännchens im Ofen
 - Ebenheit des Referenzpfännchens
- Platzierung der Ofendeckel
- Messplatz-Aufbau

Diese Punkte werden nachfolgend ausführlich behandelt, mit Erläuterungen bezüglich der Berücksichtigung aller Faktoren zum Erreichen genauer Messergebnisse für spezifische Wärmen.

Erforderliche Genauigkeit bei der Messung von Probenmassen

Wird das Gewicht der Probe nicht mit genügender Genauigkeit ermittelt, kann dies unzulässige Fehler bei der Cp-Bestimmung verursachen. Dies wird mit folgendem Beispiels veranschaulicht:

Beispiel einer Wärmeflussmessung bei 95 °C und 13,735 mW, an einer Probe von 5,133 mg

	Masse in g, 3stellig	Masse in g, 4stellig	Masse in g, 5stellig	Masse in g, 6stellig
Probenmasse (mg)	5 mg	5,1 mg	5,13 mg	5,133 mg
Möglicher Fehler (mg)	±1 mg	±0,1 mg	±0,01 mg	±0,001 mg
Spezifische Wärme (J/g/°C)	0,915667	0,897712	0,892463	0,891941
Richtigkeit der spezifischen Wärme	102,66 %	100,6471 %	100,0595 %	100,0000 %

Da Messfehler kumulativ sind, verursacht jede einzelne Fehlerquelle eine Vergrößerung des Fehlers am Endergebnis der Messung.

Wird das Probenpfännchen separat gewogen (bzw. werden für Basislinie, Probe und Referenz verschiedene Pfännchen verwendet), sind die Wiegefehler etwa doppelt so groß und beeinträchtigen signifikant die Gesamtgenauigkeit der Cp-Bestimmung. PerkinElmer empfiehlt daher, Proben und Pfännchen immer mit einer Genauigkeit von 0,001 mg zu wiegen, um so die Richtigkeit der Messdaten spezifischer Wärmen zu maximieren.

Auswahl der Probenpfännchen

Sowohl die Auswahl des Probenpfännchens, als auch die entsprechende Platzierung der Probe im Pfännchen beeinflusst die Richtigkeit der Cp-Bestimmung. In den meisten Fällen ist es von Vorteil, wenn ein Crimpen nicht erforderlich ist und Basislinie und Probe in dem selben Pfännchen gemessen werden können. So wird der Beitrag der Pfännchenmasse zur spezifischen Wärme der Probe ausgeschlossen. Wo dies nicht machbar ist, sollten die Pfännchen mindestens mit der

gleichen Genauigkeit wie die Proben gewogen werden. Für Feststoffe empfiehlt PerkinElmer Aluminiumpfännchen (Best.-Nr. 0219-0041), die ohne Crimpen eingesetzt werden können.

Ebenheit der Probenpfännchen

Da alle Messungen vom Wärmefluss zwischen Probenhalter-Sensorsystem, Pfännchenboden und Probe abhängig sind, wird deutlich, dass sich die Ebenheit des Pfännchenbodens entscheidend auf die Messungen auswirkt. Die korrekte Anwendung eines Standardcrimpers oder Universalcrimpers liefert eine geeignete Pfännchenform mit ebenem Boden. PerkinElmer empfiehlt, nach dem Verschliessen der Proben im Pfännchen die Ebenheit des Pfännchenbodens sicherzustellen und dies vor dem Einbringen in den Analysator zu überprüfen.

Form und Größe der Probe

Neben einem guten Kontakt von Pfännchenboden und Ofen, muss auch ein guter Kontakt zwischen Pfännchenboden und Probe bestehen, um den thermischen Widerstand zu minimieren. Dies legt nahe, dass eine Probe idealerweise eben und dünn sein sollte, um eine je größere Berührungsfläche mit dem Pfännchenboden zu gewährleisten. PerkinElmer empfiehlt, dünne und flache Prüflinge zu verwenden, mit einem Durchmesser von 5-6 mm und einer Dicke von etwa 1 mm.

Probenmenge

Auch die Probenmenge wirkt sich auf Messfehler aus, da bei sehr kleinen Probenmassen die Genauigkeit des Wiegens signifikant an Bedeutung zunimmt. Im Allgemeinen sollte die Probe zwischen 5 und 100 mg wiegen und bevorzugt 20 mg bis 40 mg betragen. Bei großen Probenmengen kann es erforderlich werden, die Heizrate zu verringern, um den Temperaturgradienten in der Probe je niedriger zu halten.

Referenzpfännchen

Das Pfännchen im Referenzofen sollte im Allgemeinen vom gleichen Typ wie das verwendete Probenpfännchen sein. Zudem sollte das Referenzpfännchen nicht verschoben oder getauscht werden, bevor alle Messungen beendet sind, da sonst weitere Fehler bei der Cp-Bestimmung auftreten könnten.

Voraussetzungen für das Analysengerät

Für erfolgreiche von Cp-Bestimmungen ist es von vitaler Bedeutung, dass der Ofen sauber und frei von Temperatur- und Umwelteinwirkungen ist, bevor die Messungen beginnen.

Die Vorbereitung des DSC-Analysators für Messungen spezifischer Wärmen betrifft:

- Sicherstellung, dass der Probenhalter sauber ist

PerkinElmer empfiehlt, vor dem Messstart den Ofen auszuheizen, wobei zunächst Proben- und Referenzpfännchen zu entfernen sind. Dies bewirkt zweierlei: zum einen werden aus dem Ofen sämtliche Probenreste beseitigt und zum anderen wird der Probenhalter "konditioniert", was zu einer stabilen Basislinie führt.

- Sicherstellung, dass die Temperatur des Probenhalterblocks stabil ist.

Ist die Temperatur des Probenhalters nicht stabil, wird von einer Messung zur anderen eine Basisliniendrift erkennbar, die zu erheblichen Fehlern bei der Cp-Bestimmung führt. Idealerweise sollte der Analysator vor den Messungen über Nacht eingeschaltet bleiben und das Kühlzubehör mindestens 2 Stunden vorher anlaufen. Manche Kühlzubehöre sollten bei Bestimmungen spezifischer Wärmen dauernd in Betrieb sein.

- Sicherstellung, dass der Platindeckel passend aufliegt

Sitzt der Platindeckel nicht korrekt, kann sich die äußere "Gestalt" des Ofens von Messung zu Messung ändern, indem der Deckel leicht kippt. Selbst geringe Veränderungen der Deckelstellung können weitreichende Fehler bei der Reproduzierbarkeit der Basislinie zur Folge haben. Benutzen Sie zur Formgebung des Deckels das Werkzeug 0319-0030 oder halten Sie ein Paar Ersatzdeckel 0419-0299 bereit.

- Belassen Sie jeden Platindeckel bei demselben Ofen

Es ist von spezieller Bedeutung, dass während der Messungen jeder Deckel bei demselben Ofen verbleibt, da Massenunterschiede bei den Deckeln zu Messfehlern der Cp führen. Neuere Platindeckel werden paarweise geliefert (Bestellnummer 0419-0299), wobei jeweils ein Deckel eine zentrale Einbuchtung aufweist und daher leicht zu erkennen ist. Außerdem bestehen die neuen Deckel aus einer Legierung von Platin-Iridium, und sind robuster als jene aus reinem Platin.

- Ausrichtung der Platindeckel

Bei den meisten DSC-Messungen hat die Ausrichtung der Ofendeckel nur eine geringe Bedeutung; bei Messungen der spezifischen Wärme ist sie jedoch nicht zu vernachlässigen, besonders wenn die Deckel leicht verformt sind. Für maximale Wiederholbarkeit können die beiden Pinzetten-Aussparungen im Deckel als Orientierungshilfen dienen.

- Spülgas

Stellen Sie sicher, dass Ihr Spülgas strömt und der Eingangsdruck etwa 2 bar beträgt. Dieser bewirkt eine Strömungsrate von etwa 30 ml/min durch jeden Ofen.

- I. Stickstoff oder Luft: Es muss keine Spüldauer nach dem Schließen der Abdeckung des Probenhalters vorgegeben werden. (S. die Bemerkung bezüglich O₂-Spülung).
- II. Helium oder Argon: Zur vollständigen Verdrängung von Luft oder Stickstoff muss nach dem Schließen der Probenhalterabdeckung eine Spüldauer von 6 - 8 Minuten eingehalten werden, da He und Ar eine viel höhere Wärmeleitfähigkeit als Luft und N₂ aufweisen. Der Wechsel auf Gase mit besserer Wärmeleitfähigkeit nach dem Schließen der Abdeckung verursacht eine Drift bei den Wärmeflussmessungen am Probenhalter, die bis zum vollständigen Austausch der Gase anhält.
- III. Sauerstoff: Wegen hoher Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs ist davon auszugehen, dass Proben beim Aufheizen in dieser Atmosphäre Veränderungen erleiden; daher wird empfohlen, die Bestimmungen spezifischer Wärmen NICHT unter Sauerstoff durchzuführen.

Vorbereitung und Einkapselung der Proben

Wie bei allen Messungen thermischer Analysen ist die korrekte Vorbereitung der Proben von größter Bedeutung. Die Proben sollten folgendermaßen vorliegen:

- Als dünne flache Schicht, um Temperaturgradienten innerhalb der Probe zu minimieren
- Gleichmäßig und eben verteilt auf dem Pfännchenboden, um einen guten Kontakt mit dem Boden und dem Probenhaltersensor zu sichern
- Zusammengepresst zwischen Pfännchendeckel und Boden, um einen hohen Wärmefluss durch guten Kontakt zwischen Pfännchen und Probe zu gewährleisten
- Ein ebener Pfännchenboden sorgt für guten thermischen Kontakt mit der Sensorplatte

Zum Einhalten dieser Kriterien empfiehlt PerkinElmer Probenmengen von 10 bis 100 mg einzuwiegen und zwischen folgenden Pfännchentypen auszuwählen:

a). Standard Aluminiumpfännchen, Bestellnummer 0219-0041

Entsprechende Böden und Deckel, jedoch ohne Abdichtung für Basislinien- und Saphirmessung

b). Universelle Crimper-Aluminiumpfännchen (Roboter-Crimper)

Vor dem Aufheizen einer Probe auf über 100 °C sticht man ein Loch in die Mitte des Pfännchendeckels, damit sich die eingeschlossene Luft ausdehnen kann. Alternativ kann ein Pfännchen mit vorgestanzten Deckeln verwendet werden. Auch Probenmaterial kann so ggf. nach oben entweichen, wodurch sich das Reinigen des Probenofens durch Ausheizen erübrigt. Der auftretende Massenverlust einer Probe kann auch zur Interpretation von Anomalien der DSC-Kurve herangezogen werden.

c). Andere Pfännchentypen

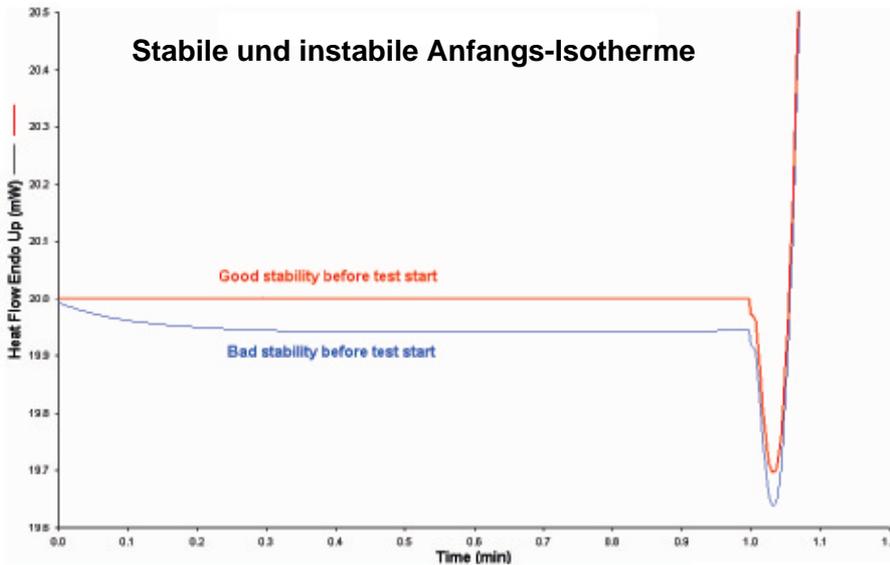
Je nach Umständen können auch andere Pfännchentypen eingesetzt werden, jedoch unter Berücksichtigung ihres unterschiedlichen thermischen Widerstandes. Auch andere Werkstoffe als Aluminium sind zulässig, wobei allerdings Aluminium eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit als andere Metalle aufweist und dieses sich auf die für R_0 erhaltenen Werte auswirkt. Ein Hauptgrund für den Einsatz von Pfännchen mit anderem Design ist das Vermeiden von Verdampfung (Sublimation) der Probe. In solchen Fällen kann es erforderlich sein, großvolumige Pfännchen aus Edelstahl zu verwenden, um die Probe im betreffenden Temperaturbereich zu fixieren. Für diesen Pfännchentyp muss ebenfalls der Wert R_0 bestimmt werden.

Beachten Sie, dass bei manchen Pfännchentypen (wie etwa bei großvolumigen Edelstahlpfännchen) die Saphirscheibe als Referenzmaterial nicht eingekapselt werden muss, da sie direkt in den Probenhalter gelegt werden kann. In diesem Fall können Sie festlegen, dass das Gewicht des für die Saphirkurve verwendeten Pfännchens gleich Null gesetzt wird und somit der Beitrag des Pfännchenmaterials in der Pyris-Software entfällt.

Experimenteller Aufbau der Cp-Bestimmung für 2Kurven- und 3Kurven-Methode

Starttemperatur und Anfangs-Isotherme

Die gewählte Starttemperatur sollte mindestens 30°C über der "Block"-Temperatur des DSC liegen (bzw. der Temperatur des Kühlzubehörs);



eine niedrigere Temperatur erlaubt keine verlässliche Ofensteuerung und führt zu ungenauen Wärmeflussmessungen. Es könnte erforderlich sein, einige Minuten zu warten, bis sich die Messwerte stabilisieren um danach die Datenaufnahme der Anfangs-Isotherme zu beginnen. PerkinElmer empfiehlt, die Wärmeflussmessungen erst dann zu starten, wenn die Streuung der Werte länger als 1 Minute unter 0,001

mW verbleibt, um beste Messdaten für spezifische Wärmen zu erhalten. Die hier dargestellte Graphik enthält zwei Kurven, einmal für einen stabilen Wärmefluss ab Messbeginn (in rot) und einmal für einen Analysator, der noch nicht vollständig stabilisiert ist (in blau).

Heizrate

Die Signalhöhe, aus der die spezifische Wärme berechnet wird, ist proportional zur verwendeten Heizrate. Daraus folgt, dass schnellere Heizraten größere Signale erzeugen, die zu genaueren Messdaten führen. Zu schnelle Heizraten bewirken jedoch hohe Temperaturgradienten in der Probe, wodurch es zu anderen Messfehlern kommen kann.

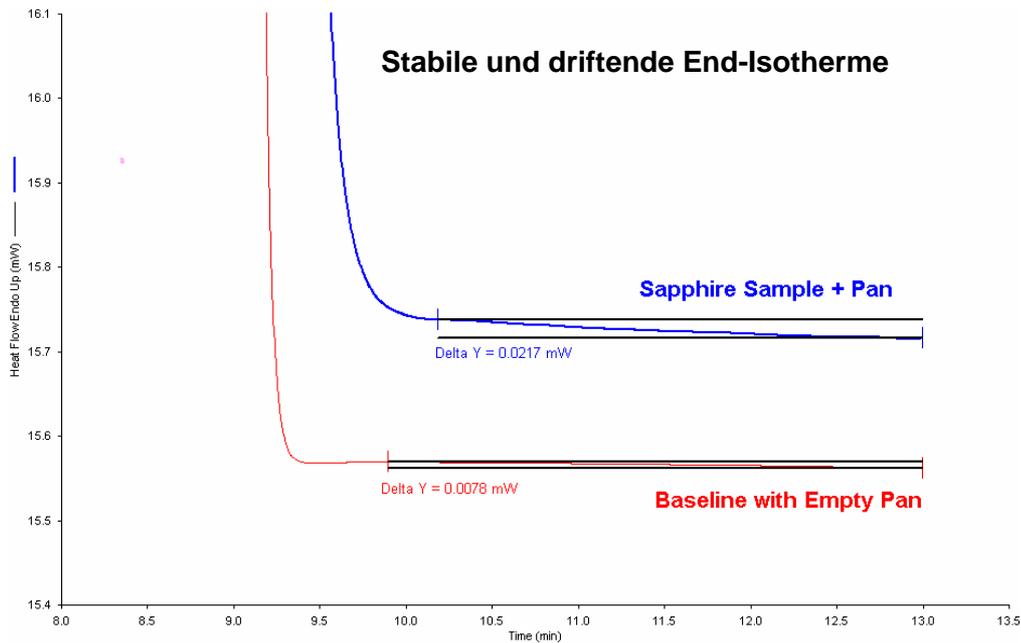
Normalerweise arbeitet man mit Heizraten zwischen 5 °C/min und 20 °C/min, jedoch bevorzugt mit 20 °C/min. Wird mit niedrigen Heizraten gearbeitet, sind größere Probenmengen erforderlich, um Signale von entsprechender Intensität zu erhalten.

Endtemperatur und End-Isotherme

Die optimale Temperaturobergrenze für einzelne Cp-Bestimmungen liegt bei 150 bis 200 °C. Bei höheren Temperaturen können geringe Änderungen der Gerätestabilität signifikante Wirkung haben. Sind spezifische Wärmen in einem größeren Temperaturbereich zu bestimmen, wird empfohlen, eine Folge überlappender Temperaturbereiche in getrennten Tests zu verwenden. Die überlappenden Bereiche ermöglichen hierbei eine Bestätigung der Datenkontinuität und es wird empfohlen, dass sie sich jeweils auf 50 °C erstrecken.

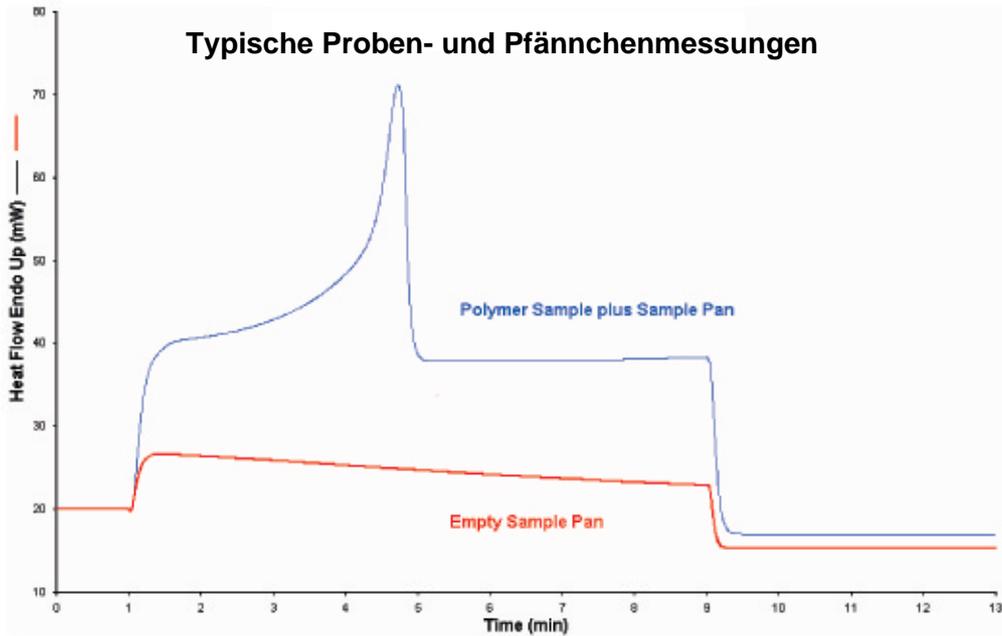
Die Länge der End-Isotherme an der Temperaturobergrenze muss so gewählt werden, dass ein stabiler, isothermer Wärmefluss stattfindet und beträgt erfahrungsgemäß 3 bis 5 Minuten - bei größeren Einwaagen auch mehr. Im Allgemeinen sind drei oder fünf Minuten für eine entsprechende Stabilität ausreichend, dennoch muss beachtet werden, dass die Richtigkeit von Messungen deutlich leidet, wenn der Wärmefluss am Ende der isothermen Periode nicht komplett stabil ist.

Nachfolgend sind die End-Isothermen eines leeren Probenpfännchens und eines Pfännchens mit der Saphirscheibe (0219-1269) - 6 mm Durchmesser, 1 mm Dicke, ~130 mg - dargestellt.

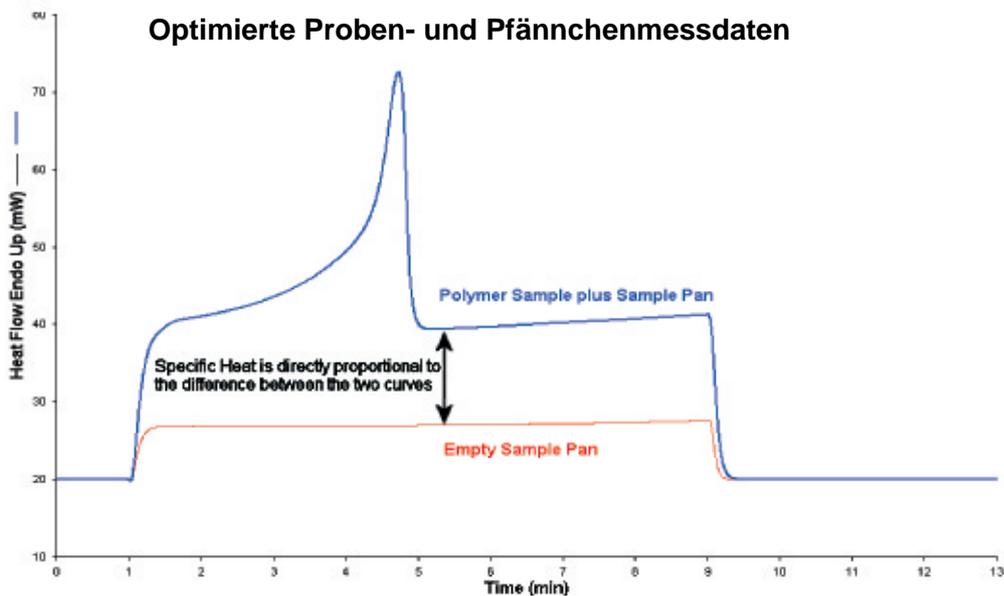


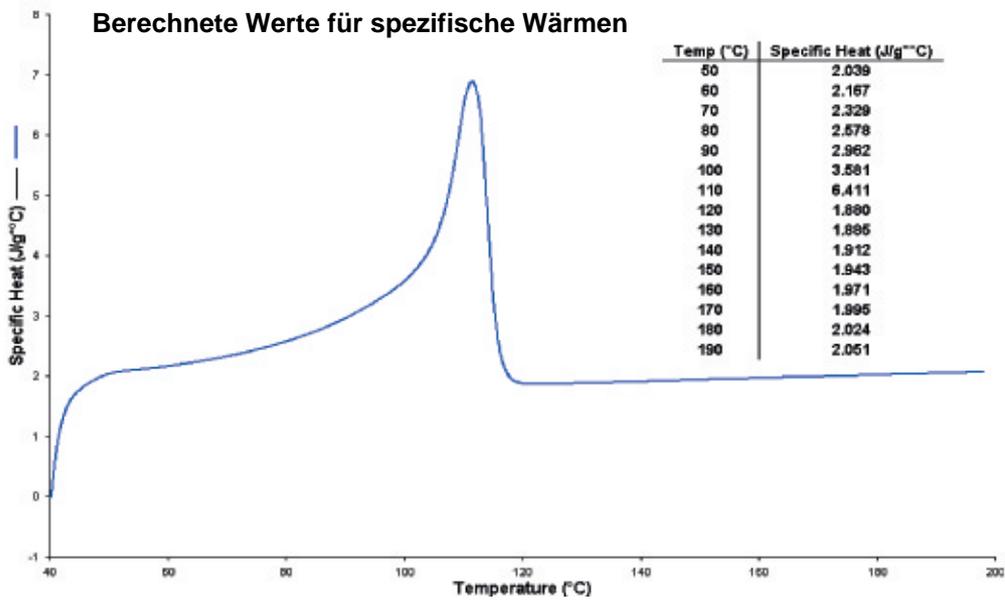
Man erkennt, dass ein leeres Pfännchen mit deutlich geringerer Masse viel früher eine stabile Basislinie erreicht, als ein Pfännchen größerer Masse für den Saphirtest. Zudem weist letzteres trotz 4minütiger Messdauer eine anhaltende Drift von der Isothermen auf, was zu deutlichen Messfehlern führt. Daher wird eine längere Messdauer empfohlen, die für eine bessere Stabilität notwendig ist.

Es ist zu beachten, dass die Y-Abweichung auf den Massenunterschied zwischen dem leeren Pfännchen und dem Pfännchen mit der Saphirscheibe bezogen ist.



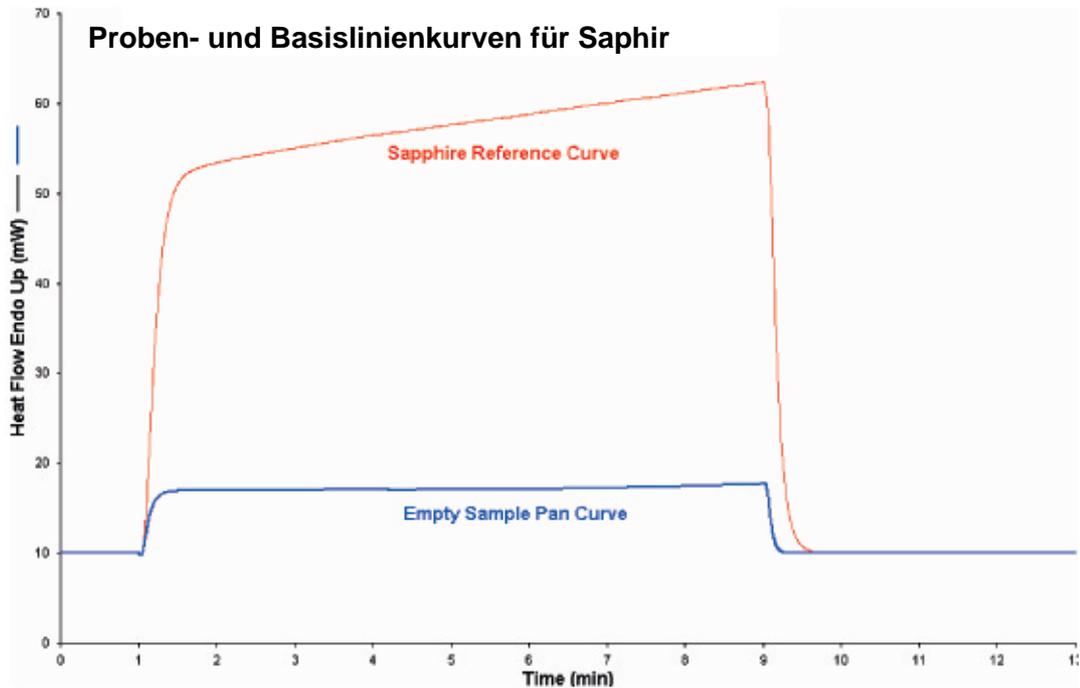
Die Pyris-Software optimiert automatisch die Daten bei der Cp-Berechnung, bei manuellen Berechnungen muss der Kurvenanstieg anhand des Befehls **Slope** in der Werkzeugleiste **Rescale** justiert werden. Mit der Option **Align endpoints** werden sowohl die Startdatenpunkte der niedrigen Anfangs-Isotherme, als auch die Enddatenpunkte der höheren End-Isotherme optimiert.



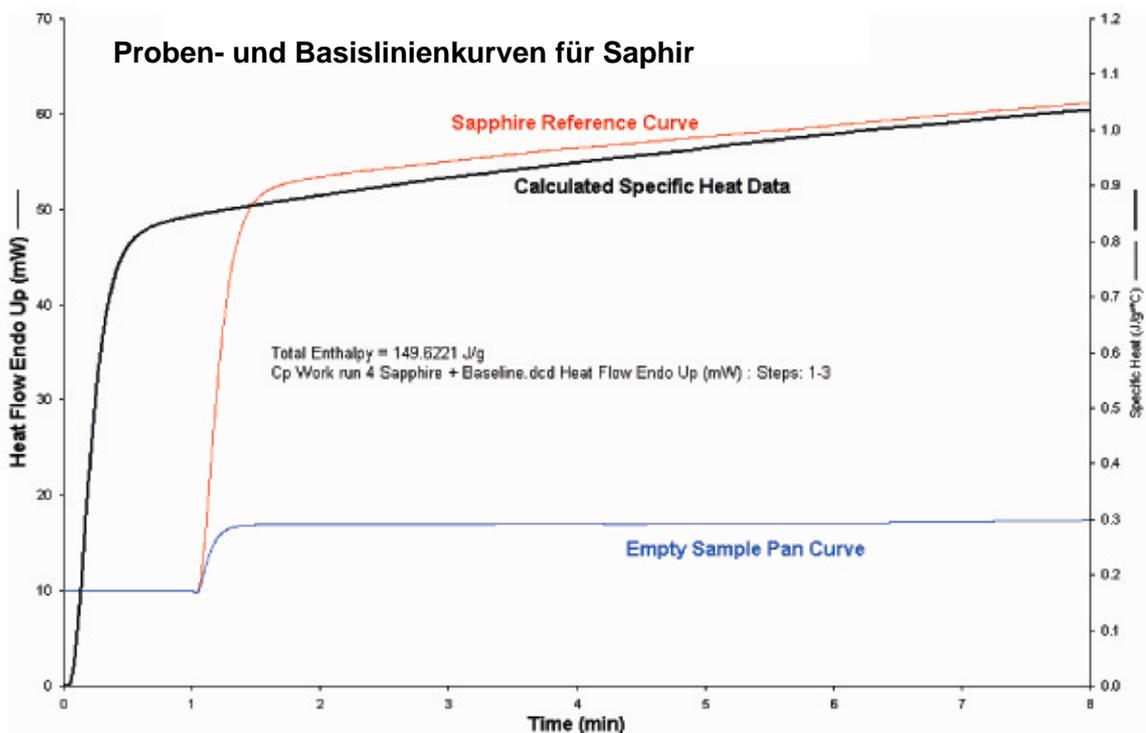


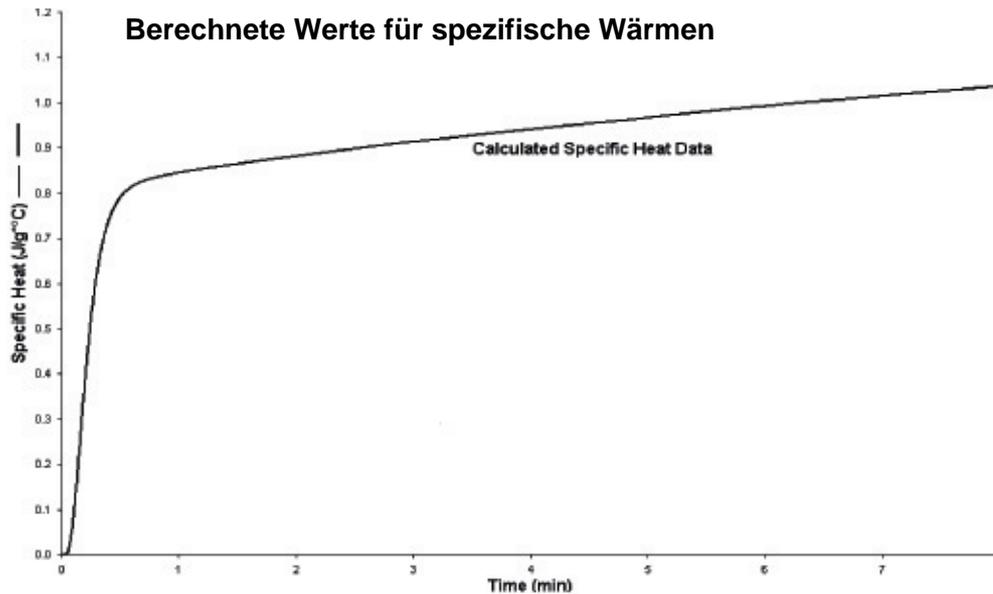
Überprüfung der Datenqualität

Nachfolgende Abbildung enthält die Messdaten einer Saphirscheibe (0219-1269), aufgenommen mit Optimierung der Anfangs- und End-Isothermen anhand der **Slope**-Funktion der Pyris-Software.



Untenstehend ist die berechnete Differenz zwischen den beiden Kurven dargestellt.





Temperatur e (°C)	Gemessene Cp (J/g*°C)	NBS (1971) (J/g*°C)	Fehler %
42	0,449	0,809239	-44,5
47 0	,791	0,818851	-3,4
52 0	,832	0,828168	0,5
57 0	,845	0,837289	0,9
62 0	,856	0,846214	1,2
67 0	,864	0,854845	1,1
72 0	,873	0,863182	1,1
77 0	,882	0,871322	1,2
82 0	,890	0,879364	1,2
87 0	,898	0,887113	1,2
97 0	,913	0,902020	1,2
100 0	,917	0,906532	1,2
107 0	,927	0,916144	1,2
117 0	,941	0,929580	1,2
127 0	,953	0,942330	1,1
137 0	,966	0,954492	1,2
147 0	,980	0,966065	1,4
157 0	,992	0,977050	1,5
167 1	,003	0,987544	1,6
177 1	,014	0,997548	1,6
187 1	,025	1,007062	1,8

Die Daten der Tabelle sind den obigen Kurven entnommen. Dabei ist Folgendes zu beachten:

- die Daten der ersten Minute sind nicht verwendbar. Ursache ist die noch andauernde Equilibrierungsphase
- ➤ die Daten oberhalb 150 °C zeigen ansteigende Fehler auf. Dies bedeutet, dass die Temperaturobergrenze für die Cp-Bestimmung hier 150 °C nicht überschreiten sollte, um beste Messergebnisse zu erhalten.
- ➤ Spalte 3 enthält Daten, die vom National Bureau of Standards im Jahr 1971 in the USA veröffentlicht wurden.

Wird Saphir als interne Referenz bei der 3Kurven-Methode verwendet, dann werden die Probandaten gemäß der für das Referenzmaterial ermittelten Werte korrigiert, und somit die Fehlerquote bei der Cp-Bestimmung der Proben verringert.

Berechnung der spezifischen Wärme

Die Berechnung ist äußerst unkompliziert. Der Wärmefluss wird als Differenz zwischen Proben- und Basislinienkurve in mW gemessen und in spezifische Wärme umgewandelt:

$$\text{Spezifische Wärme} = \frac{\text{Wärmefluss}}{\text{Masse} \times \text{Heizrate}}$$

Einheiten:	Wärmefluss	mW (= mJ/s)
	Masse	mg
	Heizrate	°C/s

Daraus erhält man die die spezifische Wärme in J/g°C.

Erkennung gängiger Probleme bei der Cp-Bestimmung

Problem: Die gemessenen Cp-Daten sind ungenau

Häufige Ursachen:

- Ungenügende Wartezeit zur Gerätestabilisierung nach dem Einschalten
- Kühlzubehör arbeitet nicht stabil
- Längere Ausgleichszeit bei der Anfangs- oder End-Isotherme erforderlich
- Keine Gerätesteuerung bei der Starttemperatur
- Probenmassen wurden nicht ausreichend genau bestimmt
- Platindeckel wurden ausgetauscht
- Pfännchenmassen wurden nicht ausreichend genau bestimmt (nur dann von Bedeutung, wenn verschiedene Pfännchen bei den Messungen eingesetzt werden)

Problem: Drift der Anfangs-Isotherme bei Messbeginn

Häufige Ursachen:

- Ungenügende Gerätestabilität bei Messbeginn
- Das Programm kann die Temperatur der Anfangs-Isotherme nicht ansteuern
- Die Konzentration des Spülgases (He, Ar) ist bei Messbeginn nicht konstant

Problem: Drift der End-Isotherme bei Messabschluss

Häufige Ursachen:

- Die Dauer der End-Isotherme ist zu kurz
- Die Probe ist sehr groß und benötigt eine längere Stabilisierungsdauer
- Ungenügende Gerätestabilität

Problem: Basisliniendrift während des Messlaufs

Häufige Ursachen:

- Die Probe wurde im Pfännchen verschoben
- Der Platindeckel schließt nicht richtig
- Das Kühlzubehör arbeitet nicht durchgehend stabil

Natürlich gibt es noch weitere Ursachen, die hier erwähnten treten jedoch am häufigsten auf.

Schlussfolgerung

Die spezifische Wärme eines Materials kann mit ausreichender Genauigkeit mit Leistungskompensierender DSC bestimmt werden, wenn mit genügend Sorgfalt vorgegangen wird. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in der einfachen Probenvorbereitung, sowie in der schnellen Erfassung und Auswertung der Messdaten.

¹ Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry, M. J. O'Neill, Perkin-Elmer Corporation. Reprinted from Analytical Chemistry, Vol. 38, page 1331, September 1966

Anhang: Bestimmung der thermischen Widerstandskostante R_0

Die thermische Widerstandskostante R_0 , ist ein Maß für die Geschwindigkeit des Wärmeübergangs vom Probenhalter der DSC zur Probe selbst. Neben anderen Faktoren hängt sie von der Ebenheit des Probenpfännchenbodens ab, von der Wärmeleitfähigkeit des Pfännchenmaterials, vom Pfännchentyp und von der verwendeten Heizrate. Die Konstante wird nach ihrer Bestimmung bei der Berechnung spezifischer Wärmen zur Korrektur gemessener Temperaturen hinsichtlich der "Peak"-Höhe der spezifischen Wärme eingesetzt. Wichtig ist, dass R_0 unter den genau gleichen Bedingungen gemessen wird, unter denen die Proben analysiert werden.

Gründe zur Optimierung von R_0

R_0 muss optimiert werden, wenn von Standardpfännchen aus Aluminium auf solche aus Sinterkorund oder Graphit gewechselt wird, die andern thermischen Widerstand haben. Desgleichen kann es erforderlich sein, R_0 zu überprüfen, wenn unter -50 °C oder über 400 °C gearbeitet wird.

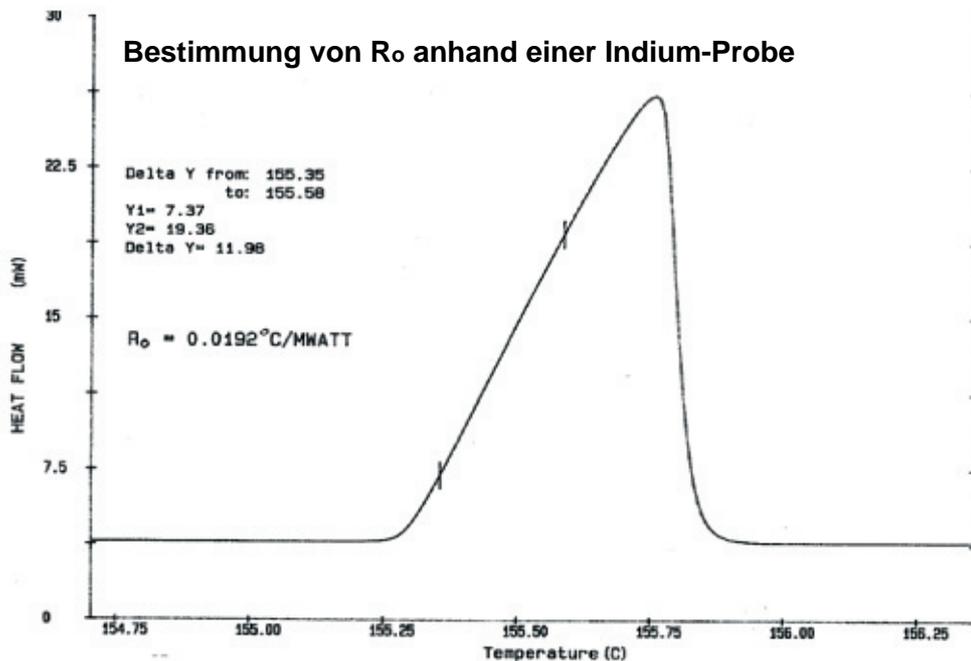


Abb. 1. Berechnung von R_0 aus einer Indium-Kurve, die mit $0,8\text{ °C/min}$ aufgenommen wurde.

Für die praktische Bestimmung der thermischen Widerstandskonstante werden 3 mg Indiumfolie auf einer Glasplatte geglättet und in ein geeignetes DSC-Pfännchen eingekapselt. Danach wird die In-Probe mit der gleichen Heizrate analysiert, die bei der C_p -Bestimmung verwendet wird.

Die Graphik der Abb. 1 stellt eine ΔY -Berechnung dar, ausgeführt auf der ansteigenden Flanke des Indium-Schmelzpeaks. Der Wert für R_0 wird folgendermaßen berechnet:

$$R_0 = \frac{\Delta T}{\Delta Y} = \frac{(155,58 - 155,35)\text{ °C}}{(19,36 - 7,37)\text{ mW}} = \frac{0,23\text{ °C}}{11,98\text{ mW}} = 0,0192\text{ °C / mW}$$

Der Wert von $0,0192\text{ °C/mW}$ für R_0 ist auch im Textfeld der Abbildung zu sehen. Typische Werte liegen zwischen $0,02\text{ °C/mW}$ und $0,08\text{ °C/mW}$, sie dienen jedoch nur als Richtwerte und hängen stark vom Pfännchentyp ab. Die Pyris-Software erfordert die Angabe von R_0 in °C/W . Zum Umrechnen der ΔY -Werte von mW auf W müssen sie durch 1000 geteilt werden.