

# Wahl der Basislinien

Dr. Rudolf Riesen

**Zur Bestimmung einer Umwandlungs- oder Reaktionsenthalpie muss eine korrekte Basislinie gewählt werden. Diese sollte die DSC-Kurve wiedergeben, die gemessen würde, wenn keine Umwandlungsenthalpie vorhanden wäre. Wie diese Basislinien gewählt werden und welcher Basislinientyp zum Einsatz kommt, wird an einigen charakteristischen Beispielen dargelegt.**

## Einleitung

Basislinien werden in der thermischen Analyse vorwiegend zur Integration von Peaks eingesetzt. Die Peakfläche wird dabei durch die Messkurve und die eingesetzte virtuelle oder reale Basislinie bestimmt. Ebenso wird die Peaktemperatur am Ort des maximalen Abstands zur Basislinie definiert. Extrapolierte Basislinien sind wichtig für die Bestimmung von Glasübergangstemperaturen und von Onset-Temperaturen von Effekten. Da

**METTLER TOLEDO**

The logo graphic consists of a series of parallel, slightly curved lines in shades of green and yellow, creating a dynamic, abstract shape that resembles a stylized 'M' or a series of overlapping planes.

in der Literatur und in Normen der Begriff „Basislinie“ zum Teil unterschiedlich definiert wird oder unterschiedliche Begriffe für ein und dasselbe verwendet werden, sind diese hier zusammengestellt und mit Erläuterungen versehen. Welche Regeln zur Wahl der Basislinien gelten und welche Art von Basislinie für eine optimale Auswertung von DSC-Kurven gewählt werden soll, zeigen verschiedene Applikationsbeispiele.

### Terminologie

Begriffe zur thermischen Analyse sind in verschiedenen Normen zusammengestellt und erläutert. Da die Definitionen nicht immer identisch sind, sind die für die nachfolgende Basislinien-Diskussion verwendeten Begriffe hier speziell aufgeführt. Weitere Definitionen sind im Buch von Höhne [1] sowie in den erwähnten Normen (ISO [2], DIN [3], ASTM [4, 5]) zu finden. Die bevorzugten Begriffe sind hervorgehoben, andere Begriffe sind ebenfalls aufgeführt.

**Blank**, Blindkurve, Leerkurve, Nulllinie [3], instrumentelle Basislinie [2]: TA-Kurve, die unter gleichen Bedingungen gemessen wird wie die Probe, aber ohne diese Probe, wobei die Tiegelmassen gleich sein müssen. Solche Kurven sind für Bestimmungen der spezifischen Wärmekapazität unabdingbar.

Bemerkung: Zum Teil wird unter Leerkurve (zero line [1]) auch eine Kurve verstanden, bei der weder Probe noch Tiegel eingesetzt sind.

**Probenblank**: TA-Kurve, die von einer „ausreagierten“ Probe erhalten wird, meist durch zweites Aufheizen (2. Run) unter gleichen Bedingungen. Der beim ersten Aufheizen (1. Run) gemessene Effekt zeigt sich dabei nicht mehr.

**Basislinie** (auch Probenbasislinie [2]): Teil der TA-Kurve, die keine Umwandlungen oder Reaktionen zeigt. Dies ist eine isotherme Basislinie, wenn die Temperatur konstant gehalten wird. Eine dynamische Basislinie wird erhalten, wenn die Temperatur durch Heizen oder Kühlen verändert wird. Die Basislinie hängt von der Wärmekapazität der Probe (bei leerer Referenz) und vom Blank ab.

Bemerkung: Umgangssprachlich wird damit auch die für die Integration verwendete virtuelle Basislinie gemeint.

**Virtuelle Basislinie** [2]: Eine imaginäre Linie im Bereich einer Reaktion oder Umwandlung, die die DSC-Kurve zeigen würde, wenn keine Reaktions- oder Umwandlungsenthalpie vorhanden wäre.

Interpolierte Basislinie [1]: Sie wird konstruiert, indem die gemessene Kurve vor und nach dem Peak verbunden wird.

Extrapolierte Basislinie: Die gemessene Kurve vor oder nach dem thermischen Effekt wird verlängert.

Welche Typen von einzelnen virtuellen Basislinien üblicherweise eingesetzt werden, wird bei den Anwendungen erklärt.

**Wahre Basislinie**: Die Basislinie kann im Bereich der Reaktion oder Umwand-

lung den physikalischen Tatsachen entsprechend berechnet oder sogar gemessen werden.

### Einflüsse auf die Basislinie

Bei den Kurveninterpretationen und numerischen Auswertungen sollten immer auch die Einflüsse der Messbedingungen auf die DSC-Kurve und damit auf die Basislinie berücksichtigt werden. Zudem sollte der Verlauf des Blanks und dessen Reproduzierbarkeit bekannt sein.

Einflussgrößen und deren mögliche Veränderungen während einer Umwandlung können sein [1]:

1. Masse, Form und Struktur der Probe, z.B. Pulver oder Folie;
2. Wärmeleitfähigkeit und Kontakt der Probe zum Tiegelboden, z.B. zerfließt ein Pulver während des Schmelzens;
3. Wärmeübergang vom Tiegel zum Sensor, z.B. Verformung des Tiegels durch entstehenden Innendruck oder ausfließende Proben;
4. Heizrate, z.B. bei Übergang zu isothermen Bereichen;
5. Thermische Vorgeschichte von Probe und Messsystem.

Ist die Wahl der Basislinie schwierig, dann hilft manchmal eine Untersuchung der gemessenen Probe und des Tiegels im Hinblick auf die oben erwähnten Punkte weiter.

### Konstruktionsprinzip von virtuellen Basislinien

Das Grundprinzip zur Erstellung von virtuellen Basislinien ist folgendes:

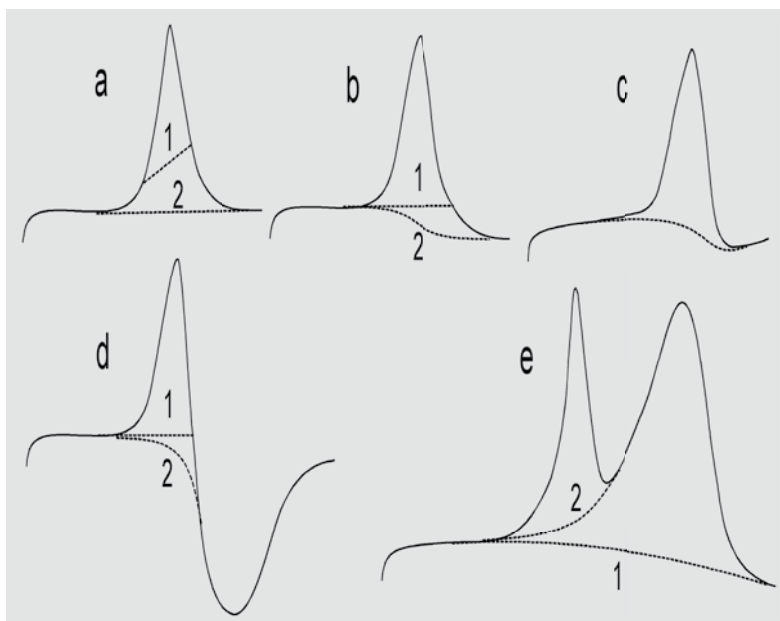
Die interpolierte Basislinie zur Bestimmung von Umwandlungs- und Reaktionswärmen soll aus der DSC-Kurve vor dem thermischen Effekt fließend (tangential) abzweigen und nach dem Effekt ebenso in die Messkurve einmünden.

Anschaulich erklärt, verhält sich dies wie die Flugbahn eines Flugzeugs beim Abheben oder beim Landen. Abweichungen davon gibt es aus besonderen Gründen; diese werden bei den Beispielen beschrieben.

Abbildung 1 zeigt, wie das Grundprinzip angewendet wird.

- a) 1 unsinnig; 2 gut (Linie),
- b) 1 ungenügend (horizontale Gerade); 2 gut (Integralbasislinie, ev. Spline),

Abbildung 1: Wahl von interpolierten DSC-Basislinien (endotherme Richtung nach oben).



- c) gut (tangente Integralbasislinie, ev. Spline-Basislinie),
- d) Schmelzen mit exothermer Zersetzung, 1 gut (Gerade bis zum Schnitt mit der DSC-Kurve); 2 eher willkürlich, da die DSC-Kurve die Summe der gleichzeitig ablaufenden Vorgänge abbildet,
- e) zwei überlagerte Peaks, z.B. Eutektikum und Schmelzpeak der Hauptkomponente, 1 gut für das Gesamtintegral, 2 gut für die Integration des ersten Peaks (Peak aufsitzend interpretiert, Spline-Basislinie).

Die Übergangslinie von einer Tangente zur anderen kann verschiedene Formen

annehmen und als Gerade oder als sigmoidale Kurve dargestellt werden. Welche Art von interpolierter Basislinie gewählt wird, hängt in erster Linie von den physikalischen Bedingungen oder chemischen Veränderungen ab:

- Die spezifische Wärmekapazität der Probe  $c_p$  ändert sich während der Umwandlung praktisch nicht oder sie verändert sich linear mit der Temperatur.
- Die Umwandlung ist mit einer signifikanten Änderung der Wärmekapazität verbunden.
- Der Wärmeübergang zur Probe ändert sich während der Umwandlung.

- Die Masse der Probe verändert sich während der Umwandlung.

Um diese Veränderungen der DSC-Kurve während einer Umwandlung zu berücksichtigen, stehen in der STAR<sup>e</sup>-Software mehrere Basislinientypen zur Verfügung. Die Tabelle 1 beschreibt diese Auswahl und die typischen Anwendungen.

Die extrapolierten virtuellen Basislinien sind die Tangenten an die Messkurve bei den Auswertegrenzen, wie sie auch bei den Basislinien für die Interpolation verwendet werden. Typische Anwendungen

Basislinientyp	Beschreibung	Typische Anwendung DSC
Linie	Sie ist eine gerade Linie, welche die beiden Auswertegrenzen auf der Messkurve verbindet.	Reaktionen, ohne abrupte $c_p$ -Änderungen, die eine stetige $c_p$ -Zunahme oder einen konstanten $c_p$ -Wert aufweisen. Diese Basislinie wird in der Standard-Einstellung verwendet.
Linke Tangente	Sie ist die verlängerte Tangente der Messkurve bei der linken Auswertegrenze.	Integration eines Schmelzpeaks auf einer Messkurve mit anschliessender Zersetzung einer Substanz.
Rechte Tangente	Sie ist die verlängerte Tangente der Messkurve bei der rechten Auswertegrenze.	Schmelzen von teilkristallinen Kunststoffen, mit signifikanter $c_p$ -Temperaturfunktion unterhalb des Schmelzbereichs.
Horizontale links	Sie ist die horizontale Linie durch den Schnittpunkt der Messkurve mit der linken Grenze.	Peak-Integration beim Zersetzen von Substanzen.
Horizontale rechts	Sie ist die horizontale Linie durch den Schnittpunkt der Messkurve mit der rechten Grenze.	Isotherme Reaktionen, DSC-Reinheitsanalyse.
Spline	Der Spline entspricht der Kurvenform eines von Hand gebogenen elastischen Lineals (wird auch „Bezier“ genannt). Sie wird als Polynom 2. Ordnung durch die Tangenten in den Auswertegrenzen bestimmt. Diese bauchige oder sigmoidale Basislinie basiert auf den Tangenten links und rechts.	Bei überlagerten Effekten.
Integral tangential	Ausgehend von einer provisorischen Basislinie wird die Integralbasislinie in einem Iterationsverfahren berechnet. Dabei wird der aus der Integration berechnete Umsatz zwischen den Auswertegrenzen auf die Messkurve normiert. Diese bauchige oder sigmoidale Basislinie basiert wie die Spline-Kurve auf den Tangenten links und rechts.	Proben mit unterschiedlichen $c_p$ -Temperaturfunktionen vor und nach dem Effekt. Der Basislinientyp „Linie“ würde die DSC-Kurve möglicherweise schneiden und je nach gewählten Grenzen zu grossen Integrationsfehlern führen.
Integral horizontal	Diese Basislinie wird wie bei der „Integralbasislinie tangential“ in einem Iterationsverfahren berechnet. Diese sigmoidale Basislinie beginnt und endet immer horizontal.	Proben, deren Wärmekapazität stark ändert, z.B. beim Verdampfen und Zersetzen. Der Basislinientyp „Linie“ würde die DSC-Kurve möglicherweise schneiden und je nach gewählten Grenzen zu grossen Integrationsfehlern führen.
Nulllinie	Sie ist die Horizontale, welche die Ordinate im Nullpunkt schneidet. Sie bedingt eine Blindkurvenverrechnung.	Bestimmung von Umwandlungsenthalpien einschliesslich fühlbarer Wärme (integral of excess and baseline heat capacities).
Polygon-Linie	Die Basislinie kann durch einen Kurvenzug oder durch eine Gerade aus individuell gewählten Punkten bestimmt werden. Die Polygon-Linie wird dann zuerst von der Messkurve abgezogen und der resultierende Peak mittels einer geraden Basislinie integriert.	Bei speziellen Fragestellungen.

Tabelle 1:  
Liste der virtuellen Basislinientypen für die Integration.

der extrapolierten Basislinien sind die Bestimmung der:

- Glasübergangstemperatur
- extrapolierten Onset-Temperatur (zum Teil auch als erstes Abweichen von der Messkurve)
- Stufenhöhe

Bei allen Auswertungen, bei denen extrapolierte Tangenten verwendet werden, muss darauf geachtet werden, dass deren Berechnung nicht durch Artefakte auf der Messkurve oder Signalrauschen gestört wird und somit eine falsche Lage aufweist.

### Anwendungsbeispiele

In Ergänzung zu Abbildung 1 sind im Folgenden einige charakteristische Beispiele zur Wahl des entsprechenden kor-

rekten Basislinientyps zusammengestellt. Die Abbildung 2 zeigt die am häufigsten eingesetzten virtuellen Basislinien:

- Spline zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie einer Nachhärtung, die von einer beginnenden Zersetzung überlagert ist.
- Horizontal von rechts: Isotherme Härtung eines Epoxidharzes bei 140 °C. Nach dem Abklingen der Reaktion ist die DSC-Kurve horizontal, die Basislinie kann also horizontal an die letzten Messpunkte angeknüpft werden.
- Integral horizontal: DSC-Kurve von 1.162 mg Wasser, das beim Aufheizen durch ein 50-µm-Loch im Deckel verdampft. Der dabei auftretende Massenverlust verursachte eine Änderung der Wärmekapazität der Probe, die proportional zur verdampften Menge

reduziert wird. Am Ende der Messung ist der Tiegel leer und das DSC-Signal zeigt praktisch 0 mW.

- Linie: Die DSC-Kurve zeigt einen Glasübergang der amorphen Teile des Polyethylenterephthalats (PET), gefolgt von einer Kaltkristallisation und dem Schmelzen der Kristallite. Die gerade Basislinie ist die virtuelle Verlängerung der DSC-Kurve nach dem Glasübergang zur Kurve nach dem Schmelzen und zeigt somit den Trend der Kurve ohne das Kristallisieren und Schmelzen. Die Integration über beide Effekte ergibt 22.8 J/g als Differenz der exothermen und endothermen Vorgänge, was bedeutet, dass schon zu Beginn der Messung Kristallite vorhanden waren. In Relation zur Schmelzenthalpie von 100% kristallinem PET heisst das, dass die Probe am Beginn zu etwa 16% kristallisiert und somit nicht völlig amorph war.

Abbildung 2: Beispiele für die Wahl von verschiedenen, häufig benutzten Basislinientypen.

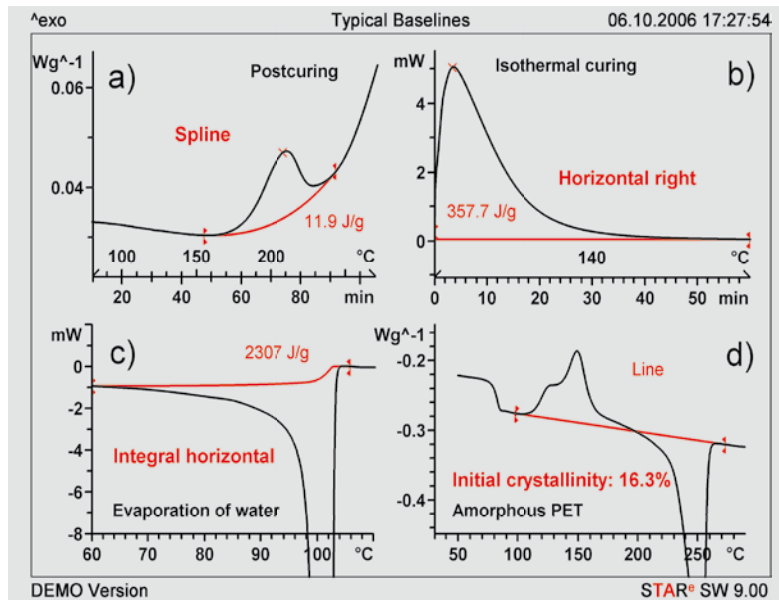
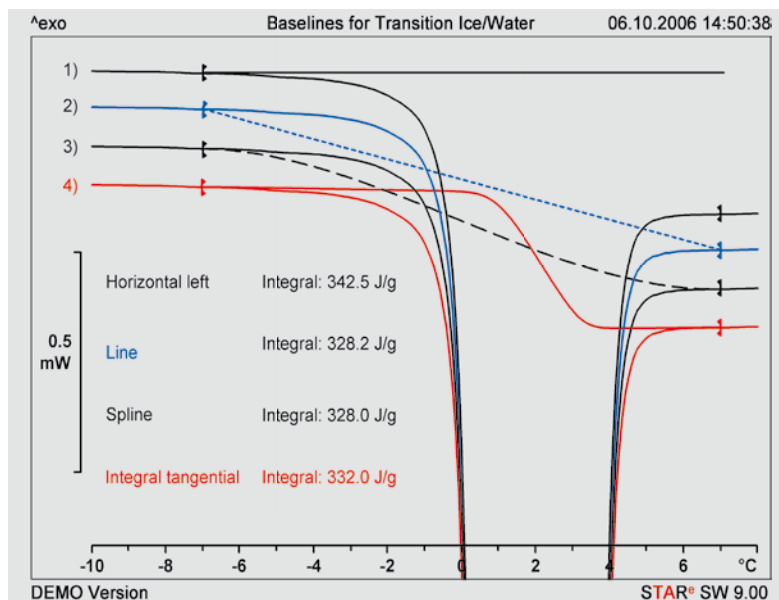


Abbildung 3: Beispiel für die Änderung der Wärmekapazität während der Umwandlung.



Die Abbildung 3 erläutert die Wahl der interpolierten Basislinie für den Fall, bei dem die Basislinien vor und nach dem Peak verschieden hoch liegen, z.B. weil die spezifische Wärmekapazität von Eis (2.1 J/(g.K)) und Wasser (4.2 J/(g.K)) sehr verschieden ist. Mehrfach dargestellt ist nur der gleiche basisliniennahe Teil des DSC-Schmelzpeaks von 1.87 mg Wasser, gemessen mit 5 K/min (Schmelzenthalpie 333 J/g).

- 1) Die Basislinie „Horizontal links“ zeigt den virtuellen Sprung der Wärmekapazität erst nach dem Schmelzen und ergibt eine zu grosse Peakfläche.
- 2) Die gerade Linie ist offensichtlich ungünstig und widerspricht den Grundprinzipien (keine Tangenten, Schnitt durch DSC-Kurve). Die Änderung der Wärmekapazität erfolgt nicht linear mit der Temperatur zwischen Auswertebeginn und Auswertende.
- 3) Der „Spline“ ist etwas besser, schneidet aber die DSC-Kurve.
- 4) Optimal ist hier der Typ „Integral tangential“, welcher die Basislinie proportional zur Peakfläche vom Niveau vor zum Niveau nach dem Peak zeichnet und damit die Änderung der Wärmekapazität abbildet.

In den ersten drei dargestellten Fällen kann das Integrationsresultat durch bes-

sere Wahl der Grenzen verbessert werden, dennoch entsprechen die virtuellen Basislinien nicht den physikalischen Gegebenheiten.

Überlappende thermische Effekte stellen meistens die grössten Ansprüche an die sorgfältige und realistische Wahl einer virtuellen Basislinie. In Abbildung 4 wird gezeigt, wie ein zweites Aufheizen der ausreagierten Probe hilft, die genauere Lage der Basislinie zu finden. Ein Epoxidharz wurde bei 100 °C während 80 min teilweise gehärtet, wobei das Material vitrifiziert [6]. Anschliessend wurden die in der Abbildung gezeigten DSC-Kurven mit 5 K/min gemessen. Die Nachhärtung (Kurve 1) beginnt beim Glasübergang und Kurve 2 zeigt die voll ausgehärtete Probe. Die Gerade 3 (gepunktet) beschreibt den Verlauf der DSC-Kurve nach dem vollständigen Härten oberhalb des Glasübergangs. Sie stellt somit die Basislinie für die Integration dar und dient auch als Tangente bei der Bestimmung der Glasübergangstemperatur. Es kann dabei angenommen werden, dass das Verhalten der Wärmekapazität oberhalb des Glasübergangs bei der Nachhärtung etwa gleich ist wie bei der völlig gehärteten Probe.

Zur Bestimmung der Nachreaktionsenthalpie wird wie folgt vorgegangen: Die gepunktete Linie (Kurve 3) wird von der Kurve 1 abgezogen, wodurch Kurve 4 erhalten wird. Der Peak in dieser Kurve wird mit dem Basislinientyp „Nulllinie“ in den dargestellten Grenzen integriert. Die Trennung der sich hier zum Teil überlagernden Effekte könnte auch durch Anwendung der temperaturmodulierten DSC erfolgen.

Das Beispiel in Abbildung 5 soll zeigen, wie wichtig die korrekte Interpretation der DSC-Kurven ist. Durch adäquate Wahl der Integrationsgrenzen und des Basislinientyps sollen Resultate ermittelt werden, die auch im Zusammenhang mit weiteren Untersuchungen konsistente Erkenntnisse liefern.

Abbildung 5 zeigt die DSC-Kurve einer 40%igen Lösung von Sucrose in Wasser, gemessen mit 5 K/min nach langsamem Abkühlen. Der Glasübergang liegt bei -45 °C und das auskristallisierte

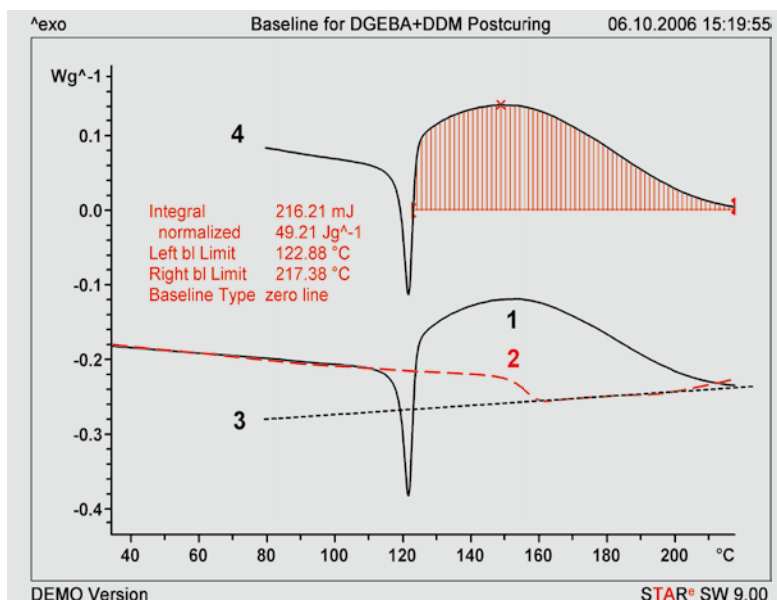


Abbildung 4: Beispiel der Wahl einer speziellen Basislinie (Polygon aus zwei Punkten X) zur Bestimmung der Nachhärtungsreaktion. Zur Integration des Peaks in Kurve 4 wird der Basislinientyp „Nulllinie“ verwendet.

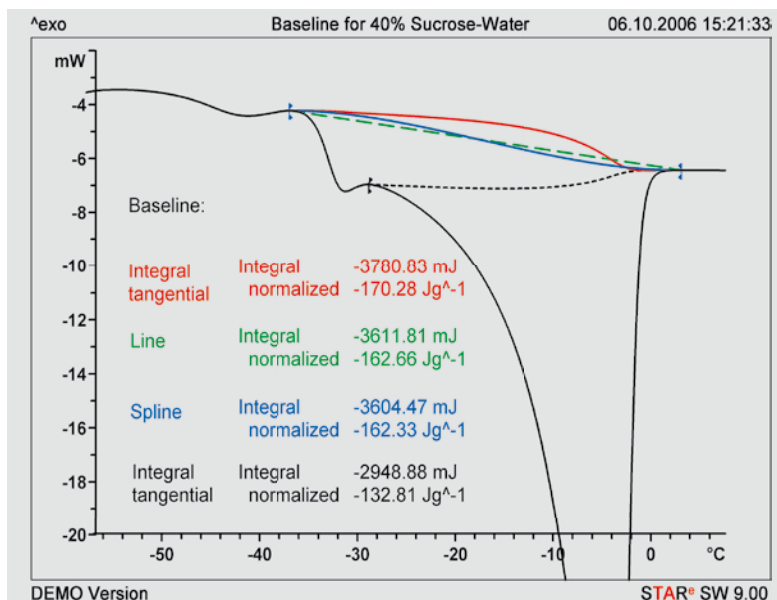


Abbildung 5: Beispiel zur Kurveninterpretation und Wahl der Integrationsgrenzen.

Wasser schmilzt in die Sucroselösung im Bereich von -37 °C bis 0 °C. Die Integration ab -29 °C würde eine abnehmende spezifische Wärmekapazität voraussetzen, was hier nicht zutrifft. Eine „Linie“ oder eine Spline-Basislinie geben eine um 5% zu kleine Enthalpie und nur die Basislinie „integral tangential“ liefert den richtigen Wert, der für eine konsistente quantitative Auswertung verwendet werden kann.

Bei der Wahl von Basislinien wird meist nur an die interpolierten Basislinien gedacht. Mindestens so wichtig sind aber auch die extrapolierten Basislinien, wie die Abbildung 6 zeigt:

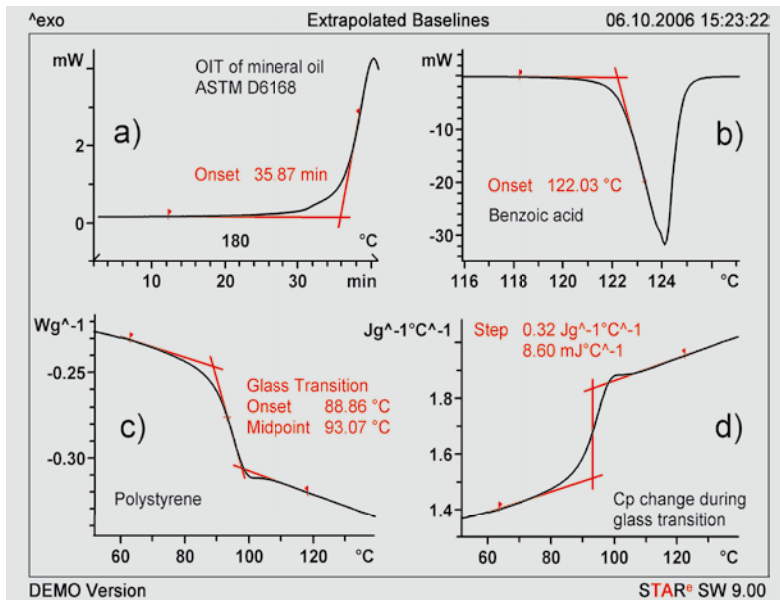
- a) Oxidationsinduktionszeit (OIT) eines Mineralöls, gemessen bei 180 °C unter 3,5 MPa Sauerstoffdruck.

- b) Schmelzpunkt von Benzoesäure, bestimmt als extrapoliertes Onset.
- c) Glasübergangstemperatur von Polystyrol, bestimmt als Mittelpunkt gemäss der Tangentenkonstruktion (je nach Norm definiert).
- d) Beim Glasübergang nimmt die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  zu, was zu einer Stufe in der  $c_p$ -Kurve führt. Die Stufenhöhe ist charakteristisch für den amorphen Anteil in der Probe.

### Schlussfolgerungen

Zur optimalen Wahl einer Basislinie für die Integration oder zur Onset-Bestimmung sind, wenn möglich, die physikalischen Veränderungen während der Umwandlung zu berücksichtigen. Sprünge in der Wärmekapazität sind in den seltensten Fällen anzutreffen, so dass die

Abbildung 6:  
Beispiele zu extrapolierten Basislinien.



virtuelle Basislinie auch ohne Ecken und unstetigen Verlauf konstruiert werden muss.

Eine korrekte Wahl der Basislinie bedingt auch immer eine vorausgehende, konsistente Kurveninterpretation [7]. Dazu gehört auch, dass die Integrationslimiten der Aufgabenstellung entsprechend sorgfältig gewählt werden.

Die hier an Beispielen von DSC-Messungen besprochenen Regeln und Typen zur Wahl der Basislinien können sinngemäß auch auf andere TA-Messtechniken übertragen werden, z.B. zur Integration von Peaks bei der SDTA, der DTG und bei anderen mathematisch abgeleiteten Messkurven.

## Literatur

- [1] G. W. H. Höhne, W. Hemminger and H.-J. Flammersheim: Differential Scanning Calorimetry, Springer Verlag, 1996. Chapter "The DSC Curve"
- [2] ISO 11357-1 (1997) Plastics – DSC. General principles
- [3] DIN 51005 Thermal analysis; Terms
- [4] ASTM E473 Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology
- [5] ASTM E 2161 Standard Terminology Relating to Performance Validation in Thermal Analysis
- [6] J. Schawe, METTLER TOLEDO UserCom 14, 17
- [7] METTLER TOLEDO UserCom mit Beiträgen zur Kurveninterpretation: DSC, UserCom 11 und 12; TGA, UserCom 13