



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 32 550 T2** 2007.08.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 930 500 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 32 550.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 300 323.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.01.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.07.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.08.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **G01N 25/48** (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
**788198            19.01.1998    JP**

(73) Patentinhaber:  
**SII NanoTechnology Inc., Chiba, JP**

(74) Vertreter:  
**Weickmann & Weickmann, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, GB**

(72) Erfinder:  
**Nakamura, c/o Seiko Instruments Inc., Nobutaka,  
Chiba-shi, Chiba, JP; Nakatani, c/o Seiko  
Instruments Inc., Rintaro, Chiba-shi, Chiba, JP;  
Kinoshita, c/o Seiko Instruments Inc., Ryoichi,  
Chiba-shi, Chiba, JP**

(54) Bezeichnung: **Differentialthermoanalysegerät**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Thermoanalysegerät zum Messen eines Signals, das Schwankungen in physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Probe als Funktion der Proben-temperatur oder Zeit anzeigt. Insbesondere betrifft die Erfindung eine neuartige Verbesserung bei einem Gerät, bei einem Differentialthermoanalysegerät (DTA) oder Differenz-Wärmeflusskalorimeter (DSC) zum Messen der Freisetzung und Absorption von Wärme durch eine Probe, wodurch ein Austausch von Thermoanalysedaten, die aus verschiedenen Erwärmungsraten einer Probe resultieren, möglich ist, und gleichzeitig eine Thermoanalyse der Probe in einer deutlich verkürzten Zeit ausgeführt werden kann.

**[0002]** Die Thermoanalyse ist ein effektives Mittel zur Untersuchung, wie sich Materialeigenschaften mit der Temperatur ändern. Zu typischen Thermoanalysegeräten zählen Differenz-Wärmeflusskalorimeter (DSC), Differentialthermoanalysegeräte (DTA), thermogravimetrische Messinstrumente (TG), thermomechanische Analysegeräte (TMA) und so weiter, von welchen jedes zur Aufgabe hat, die Temperaturabhängigkeit der enthalpischen Bilanz, der Differentialtemperatur (der qualitativen enthalpischen Bilanz), des Gewichts und der Länge verschiedener Probenmenge zu messen.

**[0003]** In der Thermoanalyse werden die physikalischen Eigenschaften einer Probe und Temperaturschwankungen kontinuierlich gemessen, während die Probe bei einer konstanten Rate erwärmt wird. In einem DSC oder DTA wird die Wärmeabsorption oder Freisetzung in der Probe gegen die Temperatur gemessen. Die Analyse dieser Art ermöglicht nicht nur die spezifische Wärme eines Materials, sondern auch die Übergangswärmemenge während der Fusion oder Kristallisierung, und die Reaktionswärmemenge während der Zersetzung oder Härtung usw. zu messen.

**[0004]** In der obengenannten herkömmlichen Thermoanalyse ist es üblich, eine Probe bei einer Erwärmungsrate von 5 bis 20 Grad pro Minute zu erwärmen. Wenn zum Beispiel der Temperaturbereich von etwa 1000 Grad abgetastet wird, dauert es 1 bis 3 Stunden bis zur Vollendung der Abtastung. Auf diese Weise hat die Analyse nach dem Stand der Technik den Nachteil, dass die Zeiteffizienz gering ist.

**[0005]** Ein herkömmliches Thermoanalysegerät kann einen Messvorgang bei einer Erwärmungsrate von 50 bis 100 Grad pro Minute ausführen, und dies verkürzt die Messzeit. Dennoch wird weitgehend die vergleichsweise geringe Erwärmungsrate von 5 bis 20 Grad pro Minute aus dem folgenden Hauptgrund verwendet. Wenn eine Probe, die mehrere Reaktionen während der Abtastung der Temperatur auslöst,

bei einer hohen Rate erwärmt wird, kann es zu einem Überlappen dieser Reaktionen kommen. Die Analyse der erhaltenen Daten ist daher unweigerlich kompliziert.

**[0006]** Die Thermoanalyse soll die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaft einer Probe von der Temperatur untersuchen. Eine ausführliche Untersuchung des gemessenen Signals, das die physikalische Eigenschaft anzeigt, hat gezeigt, dass das Signal der physikalischen Eigenschaft in der Praxis sowohl von der Zeit wie auch von der Temperatur abhängig ist. Zwei Hauptgründe dafür sind:

- 1) Ein Detektor zum Erfassen von Schwankungen in der physikalischen Eigenschaft der Probe hat eine intrinsische Zeitkonstante.
- 2) Die Funktion der Temperatur ist nicht eine Gesamtmenge von Reaktionen, die bei einer Probe stattfinden, sondern die Reaktionsrate (Reaktionsverhältnis pro Zeit).

**[0007]** Wenn nach der Ausführung einer Thermoanalyse einer Probe bei unterschiedlicher Erwärmungsrate gemessene Daten einfach als physikalische Eigenschaftswerte genommen werden, die Funktionen der Temperatur sind, und wenn diese verglichen werden, sind Ergebnisse der Messung, dass dieselbe Probe verschiedene Zersetzungs- und Reaktionstemperaturen zeigt, die die Zeitabhängigkeitswirkungen der physikalischen Eigenschaft wiedergeben.

**[0008]** GB 2075675A offenbart ein Verfahren und ein Gerät, in dem eine Probe und eine Referenzsubstanz erwärmt werden und ein Temperaturdifferenzsignal, das die Differenz in der Temperatur zwischen den beiden anzeigt, ausgegeben wird. Daher kann der Wärmefluss der Probe erhalten werden.

**[0009]** Zur raschen Lösung der Probleme mit dem zuvor beschriebenen Stand der Technik versucht die vorliegende Erfindung eine Effektiv-Messzeitskala beim Darstellen eines Messergebnisses in eine Zeitskala umzuwandeln, wodurch eine Zeitskalenumwandlung auf der Basis von Gleichungen ausgeführt wird, die das Verhältnis zwischen Zeit und Temperatur beinhalten.

**[0010]** Die Erfindung stellt ein Mittel zum Ausgeben eines Proben-temperatursignals und eines Differentialthermoanalysesignals bereit, das für eine Differentialänderung in der Temperaturdifferenz oder Wärmeflussdifferenz der Probe relativ zu einer Referenzsubstanz repräsentativ ist, indem die Probe und die Referenzsubstanz bei einer experimentellen Erwärmungsrate erwärmt wird, ein Mittel zum Trennen des Differentialthermoanalysesignals in eine Spitzenkomponente und eine Grundlinienkomponente, einen Separator zum Trennen der Spitzenkomponente in eine Mehrzahl von Basisspitzenelementen, ein Akti-

vierungsenergieberechnungsgerät zum Berechnen einer Aktivierungsenergie entsprechend jedem der Basisspitzenelemente, die vom Separator getrennt wurden, und einen Erwärmungsratenkonverter zur Annahme und Ausgabe eines Differentialthermoanalyse-signals, das bei einer Messung bei einer gewünschten Erwärmungsrate erhalten werden sollte, auf der Basis der experimentellen Erwärmungsrate und der Aktivierungsenergie, die von dem Aktivierungsenergieberechnungsgerät erhalten wird.

**[0011]** Nach dem Erwärmen einer Probe bei einer experimentellen Erwärmungsrate und Erhalten eines tatsächlich gemessenen Thermoanalyse-signals wird ein Thermoanalyse-signal, das bei einer gewünschten Erwärmungsrate erhalten werden sollte, aus dem erhaltenen Thermoanalyse-signal geschätzt und erzeugt. Auf diese Weise werden Thermoanalyse-ergebnisse unter gewünschten Erwärmungsratenbedingungen erhalten. Dadurch wird die Messzeit verringert. Die Reaktionstemperatur kann unter verschiedenen Daten verglichen werden, die aus verschiedenen Erwärmungsraten resultieren.

**[0012]** Es wird nun eine Ausführungsform der Erfindung ausführlicher anhand eines Beispiels und unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen beschrieben, von welchen:

**[0013]** [Fig. 1](#) ein Blockdiagramm eines DSC-Geräts ist, das ein Beispiel der vorliegenden Erfindung ist.

**[0014]** In [Fig. 1](#) ist das Bezugszeichen **1** eine Silberwärmesenke mit einem Querschnitt in einer Form, die annähernd einem "H" entspricht. Die Temperatur der Wärmesenke **1** wird von einem Thermoelement **2** zum Messen der Ofentemperatur gemessen, so dass ein Signal zu einer Ofentemperatursteuerschaltung **3** gesendet wird. Einem mit Isoliermaterial beschichteten Heizelement **4** wird elektrische Energie aufgrund eines Ausgangs von der Ofentemperatursteuerschaltung **3** zugeführt, so dass die Wärmesenke **1** durch Wärmeleitung temperaturgesteuert ist. Ebenso verwendet die Temperatursteuerung der Wärmesenke **1** ein bekanntes PID-Steuerverfahren, wobei das Heizelement **4** mit elektrischer Energie versorgt wird, die in der Ofentemperatursteuerschaltung **3** als Proportion, Integration und Differenzierung des Unterschiedes zwischen einer Temperatur, die von einem Funktionsgenerator **16** abhängig von einem gewünschten Temperaturprogramm ausgegeben wird, und einer Ausgangstemperatur der Ofentemperaturmesssonde **2** berechnet wird.

**[0015]** Die Wärmesenke **1** ist an ihrem mittleren Abschnitt mit einer wärmeleitenden Platte **6** aus Konstantan (einer Kupfer-Nickel-Legierung) in einer Form befestigt, dass ihre Mitte in der Wärmesenke **1** befestigt ist. Die wärmeleitende Platte **6** ist an einem Ende mit einem Probenabschnitt **6a** in Form einer

Plattform ausgebildet, und am anderen Ende mit einem Referenzabschnitt **6b** in symmetrischer Form.

**[0016]** Auf den Probenabschnitt **6a** wird eine Probe **8** gestellt, die in einem Aluminiumgefäß **7** aufgenommen ist, und auf den Referenzabschnitt **6b** wird ein Gefäß **7** gestellt, das mit Aluminiumoxidpulver **9** gefüllt ist. Ebenso ist die Wärmesenke **1** an ihrem oberen Abschnitt mit einem Deckel **5** in einer befestigbaren und lösbaren Form bereitgestellt, so dass das Gefäß **7** hineingestellt und herausgenommen werden kann. Ein Thermoknoten **10** ist unmittelbar unterhalb des Probenabschnitts **6a** gebildet, der einen Chromeldraht **10a** als positive Elektrode und einen Alumeldraht **10b** als negative Elektrode hat. An dem Knoten **10** wird die Temperatur der Probe **8** entsprechend einer elektromotorischen Kraft des Chromel-Alumel-(K-Typ-)Thermoelements gemessen. Ebenso ist unmittelbar unterhalb des Referenzabschnitts **6b** ein Thermoknoten **11** mit einem Chromeldraht **11a** als positive Elektrode und einem Alumeldraht **11b** als negative Elektrode gebildet. Dieser ist für den Zweck bereitgestellt, dass eine strukturelle Symmetrie zu dem Probenabschnitt **6a** beibehalten wird, wobei ein Wärmeverlust berücksichtigt wird. Die Temperatur des Aluminiumoxidpulvers **9** als Referenz wird von dem Knoten **11** nicht direkt gemessen.

**[0017]** Andererseits ist gemäß der obengenannten Struktur ein Chromel-Konstantan-Thermoelement mit einem Knoten **10** als Knoten zwischen dem Konstantan als Material der wärmeleitenden Platte **6** und dem Chromeldraht **10a** gebildet. Ebenso ist an dem Knoten **11** ein Thermoelement ähnlicher Art gebildet. Infolgedessen wird die Spannung zwischen dem Chromeldraht **10a** und dem Chromeldraht **11a** ein sogenanntes Differentialwärmesignal, das eine Temperaturdifferenz zwischen beiden Knoten auf der Basis der elektromotorischen Kraft des Chromel-Konstantan-Thermoelements anzeigt.

**[0018]** Der Chromeldraht **10a** und der Alumeldraht **10b** sind an die Proben-temperaturmessschaltung **12** angeschlossen. Die Proben-temperaturmessschaltung **12** misst eine Temperatur der Probe **8** am Knoten **10**, abhängig von einer Potentialdifferenz zwischen den beiden Drähten **10a**, **10b**.

**[0019]** Ebenso sind der Chromeldraht **10a** und der Chromeldraht **11a** an eine DSC-Messschaltung **13** angeschlossen. Die Potentialdifferenz zwischen den Chromeldrähren **10a** und **11a** stellt eine Temperaturdifferenz zwischen den Knoten **10** und **11** dar, so dass sie eine Temperaturdifferenz zwischen der Probe **8** und dem Referenzaluminiumoxidpulver **9** wiedergibt. Gleichzeitig stellt die Potentialdifferenz zwischen **10a**, **11a** auch Wärmeflüsse dar, die von der Probe **8** beziehungsweise dem Aluminiumoxidpulver **9** in die Wärmesenke **1** fließen. Das heißt, es ist allgemein als Prinzip eines DSC vom Wärmeflusstyp be-

kannt, dass es möglich ist, diese Potentialdifferenz als Differentialwärmeflussmesssignal (DSC-Signal) zu behandeln, wenn es entsprechend verstärkt wird (in einer Weise, die einen Wärmewiderstand in der Wärmeflussmessschaltung als Koeffizienten annimmt).

**[0020]** Auf diese Weise werden sowohl das Proben-temperatursignal, das bei der Proben-temperaturmessschaltung **12** erhalten wird, als auch das DSC-Signal, das bei der DSC-Messschaltung **13** erhalten wird, durch einen Analog/Digital-Wandler (nicht dargestellt) zu einem Prozessor **18** geleitet, wo sie gespeichert werden.

**[0021]** Andererseits kann die Temperatur der Wärmesenke **1** als Temperatursignal in Form einer Rampenfunktion im Bezug auf Zeit programmiert und durch die Funktion der Ofentemperatursteuerschaltung **3** auf der Basis eines Ausgangs von einem Funktionsgenerator **16** zum Erzeugen eines programmierten Temperatursignals gesteuert werden. Dadurch wird die Temperatur der Probe **8** entsprechend der Erwärmungsgewindigkeit gesteuert, die in dem Funktionsgenerator **16** programmiert ist.

**[0022]** Der Funktionsgenerator **16** generiert das obengenannte Temperaturprogramm und ist gleichzeitig an den Prozessor **18** angeschlossen, so dass er eine verstrichene Zeit nach dem Beginn der Messung als Zeitsignal zu dem Prozessor **18** sendet. Das Temperatursignal von der Temperaturmessschaltung **12** und das DSC-Signal von der Differentialwärmeflussmessschaltung **13** werden zu dem Prozessor **18** geleitet, zusätzlich zu dem Zeitsignal von dem Funktionsgenerator **16**. Die Signalerien werden als Thermoanalysedaten gesteuert.

**[0023]** Thermoanalysedaten werden von dem Prozessor **18** zu einem Spitzen-Grundlinien-Separator **19** gesendet, der an den Prozessor **18** angeschlossen ist. In dem Spitzen-Grundlinien-Separator **19** wird ein DSC-Signal der Thermoanalysedaten in zwei Komponenten, eine Spitzenkomponente und eine Grundlinienkomponente, getrennt. Die Spitzenkomponentendaten werden zu einem Spitzenwellenformanalysegerät **20** gesendet, das an den Spitzen-Grundlinien-Separator **19** angeschlossen ist, während die Grundlinienkomponentendaten zu einem Grundlinienverstärker **21** gesendet werden.

**[0024]** In dem Spitzenwellenformanalysegerät **20** werden Spitzen angemessen getrennt, so dass die Daten, die als Überlappung einer Mehrzahl von Spitzen dargestellt sind, als eine einzige Spitzenüberlappung dargestellt werden. Wenn übrigens die Spitze ursprünglich als einzelne Spitze bestimmt wird, wird keine besondere Verarbeitung an den Daten ausgeführt, ohne die Daten durch das Spitzenwellenformanalysegerät **20** zu leiten.

**[0025]** Das Spitzenwellenformanalysegerät **20** ist an einen Spitzendatenintegrator **22** angeschlossen, um Spitzenintegrationsdaten als Zeitintegration für einzelne Spitzendaten nach der Trennung zu berechnen. Das Spitzenwellenformanalysegerät **20** und der Spitzendatenintegrator **22** sind an ein Aktivierungsenergieberechnungsgerät **23** angeschlossen. Das Aktivierungsenergieberechnungsgerät **23** berechnet eine Aktivierungsenergie für jede DSC-Spitze aus den Daten der Temperatur, Spitzenkomponenten und Spitzenintegration auf der Basis einer allgemein bekannten Methode, wie einer Freeman-Carroll-Methode.

**[0026]** Die Informationen über das abgetrennte DSC-Spitzenignal und seinen Temperaturbereich und einen Aktivierungsenergiewert entsprechend jeder DSC-Spitze werden zu einem Spitzenverschiebungsberechnungsgerät **24** gesendet, das an das Aktivierungsenergieberechnungsgerät **23** angeschlossen ist. In dem Spitzenverschiebungsberechnungsgerät **24** werden gemäß der Arrhenius-Regel, die ein Verhältnis zwischen Temperatur und Reaktionszeit darstellt, das in einer Probe auftritt, Temperaturabweichungen an jedem DSC-Spitzenpunkt berechnet, die generiert werden, wenn eine Messung durch Ändern der Erwärmungsrate auf der Basis eines Aktivierungsenergiewertes bei jeder DSC-Spitze zur Bestimmung einzelner DSC-Spitzen, während die Temperatur um das Abweichungsmaß verschoben ist, vorgenommen wird. Zu diesem Zeitpunkt wird die Höhe (Größe) des DSC-Spitzenignals durch Multiplizieren mit einem passenden Koeffizienten bewertet, so dass die Größe des Spitzenintegrationssignals erhalten bleibt (d.h., in einer Weise, die eine DSC-Spitze erhält, indem die horizontale Koordinate als Zeitkoordinate angenommen wird).

**[0027]** Andererseits verstärkt der Grundlinien-Verstärker **21** die Größe der Grundlinienkomponente, so dass sie proportional zu der Erwärmungsrate abhängig von einer Änderung in der Erwärmungsrate ist.

**[0028]** Ein Datenadditionssynthesegerät **25** ist an das Spitzenverschiebungsberechnungsgerät **24** und den Grundlinienverstärker **21** angeschlossen, so dass die einzelnen DSC-Spitzen- und die DSC-Grundliniendaten von dem Grundlinienverstärker **21** bei jeder Temperatur addiert werden. Der somit erhaltene Ausgang des Datenadditionssynthesegeräts **25** ist eine Annahme eines DSC-Signals, das durch Ändern der Erwärmungsrate erhalten wird.

**[0029]** Anschließend wird ein tatsächliches Beispiel einer Messung, die mit dem vorliegenden Instrument vorgenommen wird, beschrieben. Eine thermische stabile Referenzsubstanz, z.B. ein Aluminiumoxidpulver **9**, das in einem Aluminiumgefäß **7** enthalten ist, wird in ihrem Gefäß auf den Referenzabschnitt **6b**

gestellt. Eine Probe, die in einem Aluminiumgefäß **7** enthalten ist, die einer DSC-Messung unterzogen wird, wird in ihrem Gefäß auf den Probenabschnitt **6a** gestellt. Ein Temperaturprogramm, das zur Messung verwendet wird, wird in den Funktionsgenerator **16** eingegeben. Das Temperaturprogramm stellt eine Starttemperatur, eine Endtemperatur und eine Erwärmungsrate in dem Intervall zwischen beiden Temperaturen ein. Ein geeignetes Temperaturprogramm sollte entsprechend den Probeneigenschaften und Messzwecken verwendet werden. Das typische Beispiel für ein Temperaturprogramm enthält ein Programm zum Erwärmen von Raumtemperatur auf 600 Grad bei einer Rate von 10 Grad pro Minute. Wenn eine Messung unter diesem Programm vorgenommen wird, dauert die Messung etwa eine Stunde. Die Messzeit kann durch Erhöhen der Erwärmungsrate verkürzt werden. Ein Variieren der Erwärmungsrate ändert jedoch die Reaktionstemperatur und Trennungsreaktionen auf ein geringeres Maß. Folglich ist es schwieriger, die Reaktionen zu erkennen. Aus diesem Grund ist die Erwärmungsrate, die zur tatsächlichen Thermoanalyse verwendet wird, etwa 5 Grad bis 20 Grad pro Minute. In der vorliegenden Ausführungsform jedoch können die Probleme durch die Messung bei erhöhter Erwärmungsrate aufgrund der Funktionen des Spitzen-Grundlinien-Separators **19** zu dem Datenadditionssynthesegerät **25** behoben werden, und daher wird eine Messung unter Verwendung eines Temperaturprogramms bei einer Rate von 50 Grad pro Minute ausgeführt. Die entsprechenden Signale für die verstrichene Zeit, die Proben temperatur und den Differenz-Wärmefluss (DSC) in der Messung werden als ein Satz von Thermoanalysedaten in einem vorbestimmten Abtastintervall während der gesamten Messung im Prozessor **18** durch einen (nicht dargestellten) Analog/Digital-Wandler erfasst.

**[0030]** Die Thermoanalysedaten, die im Prozessor **18** erfasst werden, werden nach Beendigung der Messung zu dem Spitzen-Grundlinien-Separator **19** gesendet. Im Spitzen-Grundlinien-Separator wird das DSC-Signal in eine Spitzenkomponente und eine Grundlinienkomponente durch folgende Prozedur getrennt.

- (1) Die Ableitung zweiter Ordnung des DSC-Signals im Bezug auf die Zeit wird berechnet, während eine angemessene Glättungsprozedur ausgeführt wird.
- (2) Als "(DSC) stabile Region" wird eine Region angesehen, wo die Ableitung zweiter Ordnung, die in (1) berechnet wurde, zwischen dem oberen und unteren Schwellenwert für eine bestimmte Zeitperiode oder länger bleibt.
- (3) Als "(DSC) Spitzenregion" wird eine Region angesehen, wo eine Bedingung erfüllt ist, dass die Ableitungssignale zweiter Ordnung, die zwischen zwei benachbarten stabilen Regionen liegen und von den gegenüberliegenden stabilen Regionen nach innen gerichtet sind, das erste Mal über den

Schwellenwert in dieselbe Richtung hinausgehen (entweder die positive Richtung oder die negative Richtung).

(4) Ein geradliniges Interpolieren der DSC-Signale an den Grenzen von zwei, linken und rechten Punkten zwischen einer DSC-Spitzenregion und der DSC stabilen Region an den entsprechenden Seiten, wird als "Grundlinie in der Spitzenregion" angesehen.

(5) Verbinden von DSC-Signalen in DSC stabilen Regionen und Grundlinien in entsprechenden Spitzenregionen in einer Zeitreihenfolge wird als "(DSC) Grundlinienkomponente" angesehen.

(6) Eine Komponente, bei der die Grundlinienkomponente, die in (5) bestimmt wurde, von dem ursprünglichen DSC-Signal subtrahiert wird, wird als "Spitzenkomponente" angesehen (das heißt, die Spitzenkomponente hat nur in der Spitzenregion einen Nicht-Null-Wert).

**[0031]** Die derart erhaltenen Spitzenkomponentendaten werden zu dem Spitzenwellenformanalysegerät **20** gesendet, und die Grundlinienkomponentendaten zu dem Grundlinienverstärker **21**.

**[0032]** In dem Spitzenwellenformanalysegerät **20** wird zunächst die Anzahl von Spitzen geprüft, die in dem Spitzenkomponentendatensignal enthalten sind, sowie die Art ihrer Überlappung. Die Anzahl von Spitzen und die Art ihrer Überlappung wird durch die folgende Prozedur geprüft:

- (1) Die Ableitung zweiter Ordnung des Spitzenkomponentensignals im Bezug auf die Zeit wird berechnet, während eine angemessene Glättungsprozedur ausgeführt wird.
- (2) Das Ableitungssignal zweiter Ordnung, das in (1) ermittelt wurde, wird im Bezug auf die Zeit differenziert, wodurch ein Ableitungssignal dritter Ordnung erhalten wird.
- (3) Jeder Punkt, wo das Ableitungssignal dritter Ordnung Null ist und das Ableitungssignal zweiter Ordnung gleichzeitig einen negativen Minimalwert annimmt, wird als Spitzenposition erfasst. Es wird die Anzahl von Spitzenpositionen ermittelt.
- (4) Wenn mehrere Spitzenpositionen vorhanden sind, und wenn das DTG-Signal an jedem Punkt zwischen den benachbarten Spitzen Null ist, wird die Situation als "keine Spitzenüberlappung" angesehen. In anderen Fällen wird die Situation als "Spitzenüberlappung" angesehen.
- (5) Wenn eine Überlappung von Spitzen vorhanden ist, trennt das Spitzenwellenformanalysegerät **20** die einzelnen Spitzen gemäß einer allgemein bekannten Wellenformanalyseprozedur, wie der Symplex-Methode oder Gauss-Netwon-Methode.
- (6) Wenn benachbarte Spitzen überlappen, wird der Maximalwert des Ableitungssignals zweiter Ordnung des Spitzenkomponentensignals, der zwischen den Spitzenpositionen vorhanden ist,

als "Spitzengrenze" erfasst. Wenn die benachbarten Spitzen nicht überlappen, wird einer der Punkte, an dem das DTG-Signal zwischen den benachbarten Spitzen Null ist, als "Spitzengrenze" erfasst.

**[0033]** Die Spitzendaten, die durch das Spitzenwellenformanalysegerät **20** getrennt werden, werden jeweils zu dem Spitzendatenintegrator **22** gesendet. In dem Spitzendatenintegrator **22** werden die Spitzendaten jeweils im Bezug auf die Zeit nach der folgenden [Gleichung 1] integriert.

[Gleichung 1]

$$X_p(t) = \int_{t_i}^t x_p(t') dt'$$

$t_i \leq t \leq t_f$   
wobei

$x_p$ : Spitzendatensignalwert  
 $X_p$ : integraler Spitzendatensignalwert  
 $t, t'$ : Zeit  
 $t_i$ : Spitzenregionstartzeit  
 $t_f$ : Spitzenregionendzeit

**[0034]** In dem Aktivierungsenergieberechnungsgerät **23** wird die Aktivierungsenergie an den Spitzen, die durch das Spitzenwellenformanalysegerät **20** getrennt wurden, nach der Freeman-Carroll-Methode unter Verwendung von Temperatur, Spitzendaten und Spitzenintegrationsdaten berechnet.

**[0035]** Wenn ein Logarithmus an beiden Seiten für die kinetische Gleichung einer n-ten Ordnung unter Anwendung des Arrhenius-Gesetzes angewendet wird, wird die folgende [Gleichung 2] erhalten.

[Gleichung 2]

$$\frac{\Delta \ln(y)}{\Delta \ln(1-x)} = n - \left( \frac{\Delta E}{R} \right) \cdot \frac{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln(1-x)}$$

wobei

$y$ : DSC-Spitzensignal (=  $dx/dt$ )  
 $t$ : Zeit  
 $x$ : integrales DSC-Spitzensignal  
 $T$ : absolute Temperatur  
 $R$ : Gaskonstante  
 $n$ : Reaktionsordnung  
 $\Delta E$ : Aktivierungsenergie

**[0036]** In der obenstehenden [Gleichung 2] sind jene, die nicht die Aktivierungsenergie ( $\Delta E$ ) sind, Konstante oder bekannte Daten. Daher ist es möglich, eine Aktivierungsenergie auf der Basis der obenste-

henden Gleichung zu bestimmen.

**[0037]** Übrigens wird jene mit einem Aktivierungsenergiewert, der im Laufe der Berechnung einer Aktivierungsenergie erhalten wird und 500 Kilo-Joule pro Mol überschreitet, als unendliche Aktivierungsenergie behandelt, hinsichtlich der Möglichkeit eines Phasenübergangs erster Ordnung (es wird angenommen, dass in dem Phasenübergang erster Ordnung keine Temperaturabweichung stattfindet, selbst wenn die Erwärmungsrate verändert wird).

**[0038]** In diesem Prozess stimmt die Zahl der erhaltenen Aktivierungsenergie mit der Anzahl von Spitzen überein. Übrigens wird angenommen, dass die Aktivierungsenergie Werte in jedem Zeitbereich der Daten haben und die Form einer Stufenfunktion annehmen, deren Wert sich über jede Spitzengrenze ändert.

**[0039]** Die Kinetik für eine einzelne Reaktion wird durch die folgende Gleichung nach dem Arrhenius-Gesetz ausgedrückt.

[Gleichung 3]

$$\frac{dx}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot g(x)$$

wobei  $x$  die Menge der chemischen Struktur ist, die durch die Reaktion erzeugt oder verringert wird,  $t$  die Zeit ist,  $A$  ein Frequenzfaktor (eine Konstante) ist,  $\Delta E$  eine Aktivierungsenergie ist,  $R$  eine Gaskonstante ist,  $T$  eine absolute Temperatur ist und  $g$  eine Funktion von  $x$  ist.

**[0040]** Andererseits gilt in der Thermoanalyse, deren Messungen bei einer bestimmten Erwärmungsrate von  $B$  Grad pro Minute vorgenommen werden, das folgende Verhältnis zwischen der Zeit  $t$  und der Temperatur  $T$ .

[Gleichung 4]

$$T(t) = a + B \cdot t$$

wobei  $a$  eine Konstante ist.

**[0041]** Daher,

[Gleichung 5]

$$d = \frac{dT}{B}$$

[Gleichung 5] wird in [Gleichung 3] eingesetzt, um die Variablen  $x$  und  $T$  zu trennen. Somit,

[Gleichung 6]

$$\frac{dx}{g(x)} = \frac{A}{B} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot dt$$

**[0042]** Wenn der natürliche Logarithmus beider Seiten ermittelt wird und die Gleichung neu geordnet wird, wird [Gleichung 7] erhalten.

[Gleichung 7]

$$\ln B = -\frac{\Delta E}{B} \cdot \frac{1}{T} + \ln A - \ln\left(\frac{dx}{g(x)}\right)$$

**[0043]** [Gleichung 7] kann wie folgt interpretiert werden: Wenn die Erwärmungsrate  $B_1$  Grad/min ist, erreicht das Reaktionsverhältnis  $x$  bei einer Temperatur  $T$ . Es wird ein Punkt betrachtet, wo das Reaktionsverhältnis einen bestimmten Wert  $x_0$  annimmt. Wenn die Erwärmungsrate  $B_1$  Grad/min ist, ist das Reaktionsverhältnis  $x_0$  bei einer Temperatur  $T_1$ . Wenn die Reaktionsrate  $B_2$  Grad/min ist, ist das Reaktionsverhältnis  $x_0$  bei einer Temperatur  $T_2$ . Der zweite Term der rechten Seite ist eine Konstante. Wenn ein Punkt, wo das Reaktionsverhältnis einen bestimmten Wert  $x_0$  annimmt, berücksichtigt wird, ist auch der dritte Term der rechten Seite eine Konstante. Es sei  $C$  (Konstante) die Summe des zweiten und dritten Terms der rechten Seite. Das zuvor beschriebene Verhältnis wird durch die folgenden simultanen Gleichungen ausgedrückt:

[Gleichung 8]

$$\ln B_1 = -(\Delta E/RT_1) + C$$

$$\ln B_2 = -(\Delta E/RT_2) + C$$

**[0044]**  $C$  wird aus [Gleichung 8] entfernt. Die Auflösung in Bezug auf  $T_2$  ergibt [

Gleichung 9]

$$T_2 = 1/\{[1/T_1] + (R/\Delta E) \cdot \ln(B_1/B_2)\}$$

**[0045]** Die Gleichung [Gleichung 9] gibt an, dass der Punkt der Temperatur  $T_1$  in jeder getrennten Spitzensignalwellenform von DSC zur Temperatur  $T_2$  verschoben werden sollte, um Thermoanalysedaten, die bei einer Erwärmungsrate  $B_1$  gemessen wurden, zu Daten über die Erwärmungsrate  $B_2$  umzuwandeln.

**[0046]** Alle derart erhaltenen Spitzenwellenformen werden summiert. Das gesamte DSC-Spitzenkomponentensignal, das erhalten werden sollte, wenn eine Messung bei der Erwärmungsrate  $B_2$  Grad pro Minute vorgenommen wird, wird geschätzt.

**[0047]** Wenn das DSC-Grundliniensignal nach Um-

wandlung der Erwärmungsrate als Ausgang des Grundlinienverstärkers **21** addiert wird, kann ferner das gesamte DSC-Signal, das letztendlich im Falle der Messung bei der Erwärmungsrate  $B_2$  erhalten werden soll, geschätzt werden.

**[0048]** Obwohl alle Erklärungen unter Verwendung des DSC-Geräts in der obengenannten Ausführungsform gemacht wurden, kann eine ähnliche Wirkung unter Verwendung eines DTA-Geräts und einer ähnlichen Technik erzielt werden.

**[0049]** Andererseits ist allgemein bekannt, dass das Ausgangssignal in dem DSC-Gerät oder DTA-Gerät von einer besonderen Signalverzögerung aufgrund der Wärmeauffassung begleitet ist. Mehrere Methoden werden zur Korrektur einer solchen Signalverzögerung auf der Basis einer allgemein bekannten Dekonvolutionstechnik vorgeschlagen. Wenn diese Techniken bei der Ausgangssignalverarbeitung in dem Gerät angewendet werden, das in der Ausführungsform beschrieben ist, können Daten höherer Qualität erhalten werden.

**[0050]** Da die Erfindung wie bisher beschrieben konstruiert ist, kann eine Messung unter Verwendung eines DSC- oder DTA-Geräts gemäß der vorliegenden Erfindung in einer Zeit vollendet werden, die um einen Faktor von 5 verringert ist, indem die Messung zum Beispiel bei einer experimentellen Erwärmungsrate von 50 Grad pro Minute vorgenommen wird, und die Daten dann zu Daten umgewandelt werden, die bei einer Erwärmungsrate von 10 Grad/Min erhalten worden wären. Die Messungseffizienz kann durch die starke Verringerung in der Messzeit erhöht werden.

**[0051]** Da die vorliegende Erfindung nach der Messung bei einer Simulation für ein DSC (DTA) Ergebnis im Fall einer Änderung einer Erwärmungsratenbedingung anwendbar ist, kann sie für den Zweck verwendet werden, dass eine präzisere Datenanalyse vorgenommen wird, indem eine geringere experimentelle Erwärmungsrate gewählt wird, um eine Wirkung einer Antwortverzögerung aufgrund der Wärmeflussmessung zu verringern, und eine Umwandlung zu Daten mit höherer Erwärmungsrate erfolgt.

**[0052]** Zusätzlich werden gemäß der Erfindung Daten, die aus verschiedenen Erwärmungsraten während der Messung resultieren, in dieselben Erwärmungsratenbedingungen umgewandelt, und Daten zu den Proben können verglichen werden. Folglich können die Reaktionstemperaturen der Proben trotz der verschiedenen Erwärmungsratenbedingungen präzise verglichen werden.

### Patentansprüche

1. Differentialthermoanalysegerät, umfassend: ein Mittel (**12**, **13**) zum Ausgeben eines Proben-

peratursignals und eines Differentialthermoanalyse-signals, das für eine Differentialänderung in der Temperaturdifferenz oder Wärmeflussdifferenz der Probe (8) relativ zu einer Referenzsubstanz (9) repräsentativ ist, indem die Probe und die Referenzsubstanz bei einer experimentellen Erwärmungsrate erwärmt wird, ein Mittel (19) zum Trennen des Differentialthermoanalyse-signals in eine Spitzenkomponente und eine Grundlinienkomponente, ein Aktivierungsenergieberechnungsgerät (23) zum Berechnen einer Aktivierungsenergie auf der Basis der Spitzenkomponente des Differentialthermoanalyse-signals, gekennzeichnet durch einen Erwärmungsratenkonverter (25) zur Annahme und Ausgabe eines Differentialthermoanalyse-signals, das bei der Messung bei einer gewünschten Erwärmungsrate erhalten wird, auf der Basis der experimentellen Erwärmungsrate und der Aktivierungsenergie, die von dem Aktivierungsenergieberechnungsgerät erhalten wird, wobei ein Differentialthermoanalyse-signal, das bei einer anderen Erwärmungsrate erhalten werden sollte, von dem Differentialthermoanalyse-signal erhalten wird, das von der experimentellen Erwärmungsrate abgeleitet wird.

2. Differentialthermoanalysegerät nach Anspruch 1, wobei das Trennmittel zum Trennen der Spitzenkomponente in eine Mehrzahl von Spitzenelementen dient, und das Aktivierungsenergieberechnungsgerät zum Berechnen einer Aktivierungsenergie dient, die den entsprechenden Basisspitzenelementen entspricht, die von dem Trennmittel getrennt werden.

3. Verfahren zur Thermoanalyse, umfassend das Erwärmen einer Probe (8) und einer Referenz (9) zum Erzeugen eines Thermoanalyse-signals, Trennen des Thermoanalyse-signals in ein Spitzenkomponentensignal und ein Grundlinienkomponentensignal, Verarbeiten des Spitzenkomponentensignals zur Auflösung von Spitzeüberlappungen, gekennzeichnet durch das Berechnen von Thermoanalysedaten aus dem verarbeiteten Spitzenkomponentensignal und dem Grundlinienkomponentensignal, die durch Erwärmen der Probe und Referenz bei einer Erwärmungsrate zu erhalten wären, die sich von der tatsächlich verwendeten Erwärmungsrate unterscheiden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

