

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3936847号
(P3936847)

(45) 発行日 平成19年6月27日(2007.6.27)

(24) 登録日 平成19年3月30日(2007.3.30)

(51) Int.C1.

F 1

GO 1 N 25/20

(2006.01)

GO 1 N 25/20

C

請求項の数 7 外国語出願 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2001-76965 (P2001-76965)
(22) 出願日	平成13年3月16日 (2001.3.16)
(65) 公開番号	特開2001-349855 (P2001-349855A)
(43) 公開日	平成13年12月21日 (2001.12.21)
審査請求日	平成14年8月14日 (2002.8.14)
(31) 優先権主張番号	09/533949
(32) 優先日	平成12年3月23日 (2000.3.23)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	09/643869
(32) 優先日	平成12年8月23日 (2000.8.23)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	09/643870
(32) 優先日	平成12年8月23日 (2000.8.23)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	501106791 ティエー インスツルメンツ - ウォーターズ エルエルシー アメリカ合衆国 デラウェア州 19720, ニューカッスル, ルーケンズ ドライヴ 109 109 Lukens Drive, New Castle, Delaware 19720 United States of America
(74) 代理人	100092956 弁理士 古谷 栄男
(74) 代理人	100101018 弁理士 松下 正

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】変調差分走査熱量計

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

センサのベース位置の温度を測定する絶対的な温度計、サンプル位置と前記ベース位置間の差分温度を測定する第一差分温度計、および、基準物位置(reference position)と前記サンプル位置間の第二差分温度計を備えたセンサ、を有する変調差分走査熱量計を用いてサンプルに与えられるものと基準物に対するものの差分総熱流を算出する方法であって、

- (a) 前記差分走査熱量計を動作させるステップと、
- (b) サンプル熱流信号および基準物熱流信号を得るステップと、
- (c) 下記のステップを含む、前記サンプル熱流信号をデコンボリューション(deconvolution)するステップと、
 - (c1) サンプル熱流信号の熱流振幅を算出するためにデコンボリューションアルゴリズム(deconvolution algorithm)を用いるステップ、
 - (c2) サンプル温度の温度振幅を算出するためにデコンボリューションアルゴリズム(deconvolution algorithm)を用いるステップ、
 - (c3) 一の周期にわたって前記サンプルに与えられる熱流を表わす項(term)を平均化するステップ、
 - (d) 下記のステップを含む、前記基準物熱流信号をデコンボリューション(deconvolution)するステップと、
 - (d1) 基準物熱流信号の熱流振幅を算出するためにデコンボリューションアルゴリズム(deconvolution algorithm)を用いるステップ、

10

20

(deconvolution algorithm)を用いるステップ、

(d2)基準物皿温度の温度振幅を算出するためにデコンボリューションアルゴリズム(deconvolution algorithm)を用いるステップ、

(d3)一の周期にわたって前記基準物に与えられる熱流を表わす項(term)を平均化するステップ、

(e)サンプルの差分総熱容量を算出するステップと、

(f)サンプルおよび基準物の見かけ上の熱容量を算出するステップと、

(g)サンプルへの差分総熱流を算出するステップと、
を備え、

前記(g)サンプルへの差分総熱流 q_{tot} を算出するステップは、下記の演算を備えている 10

:

式(128)

【数128】

$$q_{tot} = q_{rev} + q_{non}$$

ここで、

サンプルへの差分反転熱流 q_{rev} は、

20

式(129)

【数129】

$$q_{rev} = C_{prev} \cdot \frac{dT_{ps}}{d\tau}$$

差分非反転熱流 q_{non} は、

式(130)

【数130】

30

$$q_{non} = q_{sn} - q_{rn}$$

式(131)

【数131】

$$q_{sn} = \overline{q_s} - C_{sa} \cdot \frac{dT_{ps}}{d\tau}$$

40

式(132)

【数132】

$$q_{rn} = \overline{q_r} - C_{ra} \cdot \frac{dT_{pr}}{d\tau}$$

であり、

50

前記(e)サンプルの差分総熱容量 C_p を算出するステップは、下記の演算を備えている：
式(125)

【数125】

$$C_p = C_{prev} + C_{pnon}$$

ここで、

サンプルの差分反転熱容量 C_{prev} は、

10

式(126)

【数126】

$$C_{prev} = C_{sa} - \frac{m_{ps}}{m_{pr}} \cdot C_{ra}$$

差分非反転熱容量 C_{pnon} は、

20

式(127)

【数127】

$$C_{pnon} = \frac{q_{non}}{\frac{dT_{ps}}{d\tau}}$$

30

である方法。

【請求項2】

独立したサンプル測定部および独立した基準物測定部を含む差分走査熱量セルを備えた変調差走査熱量計を用いて得られたデータからサンプルの差分反転熱容量を算出する方法であって、

(a) 直線傾斜(linear ramp)に重ね合わせられる周期的成分(periodic component)を特徴とする温度プログラムに基づき前記差分走査熱量セルの温度を変動させるステップと、

(b) 前記サンプル測定部におけるサンプル保持皿および前記基準物測定部における基準物保持皿の温度を測定するステップと、

(c) 前記サンプルおよび前記サンプル保持皿に与えられる熱流ならびに、それが用いられている場合には前記基準物に与えられる熱流および前記基準物保持皿に与えられる熱流を測定するステップと、

(d) 前記サンプル保持皿の温度振幅および前記基準物保持皿の温度振幅を得るため、前記サンプル保持皿の温度および前記基準物保持皿の温度をデコンボリューション(deconvolution)するステップと、

(e) 前記サンプルおよび前記サンプル保持皿に与えられる前記熱流の振幅、ならびに、前記基準物に与えられる前記熱流、および前記基準物保持皿に与えられる前記熱流の振幅を得るために、前記サンプルおよび前記サンプル保持皿ならびに、基準物に与えられる熱

40

50

流、および前記基準物保持皿に与えられる前記熱流をデコンボリューションするステップと、

(f) 前記サンプルおよび基準物の見かけ上の熱容量をそれぞれ下式を用いて算出するステップと、

式 (137)

【数 1 3 7】

$$C_{sa} = \frac{\tilde{q}_s}{\omega \cdot \tilde{T}_{ps}} \quad \text{and} \quad C_{ra} = \frac{\tilde{q}_r}{\omega \cdot \tilde{T}_{pr}}$$

10

(g) 前記サンプルおよび前記サンプル保持皿に与えられる非反転熱流ならびに、前記基準物に与えられる非反転熱流、および前記基準物保持皿に与えられる非反転熱流をそれぞれ下式を用いて算出するステップと、

式 (138)

【数 1 3 8】

$$q_{sn} = \overline{q_s} - C_{sa} \cdot \frac{d\overline{T}_{ps}}{d\tau} \quad \text{and} \quad q_{rn} = \overline{q_r} - C_{ra} \cdot \frac{d\overline{T}_{pr}}{d\tau}$$

20

(h) 前記サンプルの前記見かけ上の熱容量および前記基準物の前記見かけ上の熱容量から下式を用いて前記サンプルの差分反転熱容量を算出するステップと、

式 (139)

【数 1 3 9】

$$C_{prev} = C_{sa} - \frac{m_{ps}}{m_{pr}} \cdot C_{ra}$$

30

を備えた方法。

【請求項 3】

請求項 2 の方法において、さらに、以下の式を用いて差分反転熱流、差分非反転熱流および差分総熱流を算出するステップを備えたこと、

式 (140)

【数 1 4 0】

$$q_{rev} = C_{prev} \cdot \frac{d\overline{T}_{ps}}{d\tau}$$

40

式 (141)

【数141】

$$q_{non} = q_{sn} - q_{rn}$$

式(142)

【数142】

$$q_{tot} = q_{rev} + q_{non}$$

10

を特徴とする方法。

【請求項4】

請求項2または3の方法において、さらに、以下の式から差分非反転熱容量および差分総熱容量を算出するステップを備えたこと、

式(143)

【数143】

$$C_{pnon} = \frac{q_{non}}{\frac{dT_{ps}}{d\tau}}$$

20

また、前記差分総熱容量は、以下の式から算出されること、

式(144)

【数144】

$$C_p = C_{prev} + C_{pnon}$$

30

を特徴とする方法。

【請求項5】

DSCセルを有する差分走査熱量計であって、

(a) センサのベース位置の温度を測定する絶対的な温度計と、

(b) その上にサンプルおよびサンプル保持皿を有するサンプル位置と前記ベース位置間の温度差を測定する第一差分温度計と、

(c) 基準物が用いられる場合、その上に前記基準物および基準物保持皿を有する基準物位置と前記サンプル位置間の温度差を測定する第二差分温度計と、

(d) 直線傾斜に重ね合わせられる周期的変調(periodic modulation)を特徴とする温度プログラムに基づき前記DSCセルの温度を変動させる手段と、

(e) 前記温度プログラムに基づいて前記DSCセルの前記温度が変動すると、前記サンプル測定部におけるサンプル保持皿に与えられる熱流を表わす信号を測定するとともに、前記基準物に与えられる熱流、および前記基準物保持皿に与えられる熱流を表わす信号を測定する手段と、

(f) 前記サンプルおよび前記サンプル保持皿に与えられる熱流を表わす前記信号、前記基準物に与えられる熱流、および前記基準物保持皿に与えられる熱流を表わす前記信号、前記サンプル保持皿の前記温度を表わす信号、ならびに、前記基準物保持皿の前記温度を表わす信号、をデコンボリューションする手段と、

(g) 前記サンプルおよび前記基準物の見かけ上の熱容量を算出し、差分反転熱容量を

40

50

算出する手段と、

(h) 非反転サンプル熱流および非反転基準物熱流を算出する手段と、
を備えた差分走査熱量計であって、

前記サンプルおよび前記基準物の見かけ上の熱容量は、以下の式を用い算出し
式 (145)

【数 1 4 5】

$$C_{sa} = \frac{\tilde{q}_s}{\omega \cdot \tilde{T}_{ps}} \quad \text{and} \quad C_{ra} = \frac{\tilde{q}_r}{\omega \cdot \tilde{T}_{pr}}$$

10

前記サンプル保持皿に与えられる非反転熱流および前記基準物保持皿に与えられる非反転熱流は、以下の式を用いて算出し、

式 (146)

【数 1 4 6】

$$q_{sn} = \overline{q_s} - C_{sa} \cdot \frac{d\overline{T}_{ps}}{d\tau} \quad q_m = \overline{q_r} - C_{ra} \cdot \frac{d\overline{T}_{pr}}{d\tau}$$

20

前記サンプルの前記差分反転熱容量は、以下の式を用いて算出する差分走査熱量計。
式 (147)

【数 1 4 7】

$$C_{prev} = C_{sa} - \frac{m_{ps}}{m_{pr}} \cdot C_{ra}$$

30

【請求項 6】

請求項 5 の差分走査熱量計において、さらに、以下の式を用いて差分反転熱流、差分非反転熱流および差分総熱流を算出する手段を備えたこと、

式 (148)

【数 1 4 8】

$$q_{rev} = C_{prev} \cdot \frac{d\overline{T}_{ps}}{d\tau}$$

40

式 (149)

【数 1 4 9】

$$q_{non} = q_{sn} - q_{rn}$$

式 (150)

【数 1 5 0】

$$q_{tot} = q_{rev} + q_{non}$$

を特徴とする差分走査熱量計。

【請求項 7】

請求項 5 または 6 の差分走査熱量計において、さらに、以下の式から差分非反転熱容量を算出する手段と、

式 (151)

10

【数 1 5 1】

$$C_{pnon} = \frac{q_{non}}{\frac{dT_{ps}}{d\tau}}$$

以下の式から差分非反転熱容量を算出する手段とを備えたこと、

20

式 (152)

【数 1 5 2】

$$C_p = C_{prev} + C_{pnon}$$

を特徴とする差分走査熱量計。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【関連出願の表示】

本明細書は、2000年3月23日出願の米国特許出願番号 09/533,

30

949 ("949出願")、2000年8月23日出願の米国特許出願番号 09/643

、870、2000年8月23日出願の米国特許出願番号 09/643,

869 ("869出願")、および2001年1月26日出願の米国特許出願番号 09/769、313からの優先権を主張する。

30

【発明の背景】

差分走査熱量計は、サンプル温度を制御変化させながらサンプルに与えられる熱流を測定する。DSCs には、主に熱流束(heat flux)およびパワー補償という二つの型式がある。以下に、この二つの型式の DCS に関して簡単な説明がなされる。DSCs の構成および原理の詳細については、G. ホーン、W. ヘミンガーおよびH. J. フラマーシュイム著 (Springer-Verlag: 1996) "差分走査熱量測定: 実務家のための入門" に述べられている。

40

【0 0 0 2】

熱流束 DSC は、分析対象であるサンプルに対する熱流を測定するセンサを含んでいる。このセンサは、サンプル位置および基準物位置を有している。また、当該センサは、所定の温度プログラムに基づきその温度が急激に変化するオープン内に組み込まれている。当該オープンが加熱または冷却されるにつれ、センサの前記サンプル位置と前記標準位置間の温度差が測定される。この温度差は、サンプルに対する熱流に正比例すると仮定される。

【0 0 0 3】

パワー補償 DSC は、恒温容器(constant temperature enclosure)に組み込まれるサンプ

50

ルホルダおよび基準物ホルダを備えている。各ホルダは、ヒーターおよび温度センサーを有している。サンプルホルダおよび基準物ホルダの平均温度は、前記所定の温度プログラムに従がった温度制御用に用いられる。更に、サンプルホルダと基準物ホルダ間の温度差をゼロへと減少させるため、前記ホルダ間の温度差に比例する差分パワーが、前記サンプルホルダに対する平均パワーに加えられ、前記基準物ホルダに対する平均パワーから減じられる。差分パワーは、サンプル熱流に正比例すると仮定され、サンプルホルダ温度と基準物ホルダ温度間の温度差を測定することにより得られる。市販のパワー補償DSCsにおいて、サンプル温度と基準物温度の差は、一般にゼロとはならない、なぜなら、差分パワーを制御するために比例制御器(proportional controller)が使用されているからである。

10

【0004】

変調DSC(MDSC)は、差分走査熱量計により熱流を測定するための技術であり、このDSCは、従来のDSCの一定加熱領域上に周期的な温度振幅が重ね合わされるものである。MDSCは米国特許番号第5,224,775に説明されている。好ましい実施形態において、結果として得られたサンプル熱流信号は、反転要素と非反転要素とに分離されている。現在のMDSC熱流測定は、正確な結果を得るために、変調周期が短くなればなるほど大きな熱容量の校正係数を必要とする。このような周波数依存性により、比較的長い周期への適用が制限される。本発明は、かかる周波数依存性を除去又は著しく低減させるMDSC方法に関する。これにより、熱容量および反転または非反転熱流信号における不確実性が減少する。また、かかる方法を用いると、ユーザは、短い時間だけ使用すればよく、基本加熱レート(underlying heating rate)が上昇するので、その結果、生産性が向上する。

20

【0005】

DSCの測定を行なうため、被解析サンプルが保持皿に載置され、DSCのサンプル位置におかれ。通常、基準物保持皿は空の状態であるが、保持皿に不活性基準物(inert reference material)を載置し、DSCの基準物位置におくようにしてもよい。従来のDSC用の温度プログラムは、通常、直線の温度傾斜と定温域(constant temperature segments)との組み合わせを有している。変調DSC(modulated DSC)は、直線の温度傾斜と定温域上に周期的な温度振幅が重ね合わされる温度プログラムを用いる。実験結果は、サンプル熱流、対、温度又は時間である。熱流信号は、その固有の熱であり、サンプル内で発生する遷移の結果であるので、サンプルに対する、または、サンプルからの熱流の結果生じるものである。

30

【0006】

DSC実験の動的部分の実行中、DSCのサンプル位置と基準物位置との間に温度差が生じる。熱流束DSCsにおいて、サンプル熱流と基準物熱流間の差分、サンプルセンサ熱流と基準物センサ熱流との差分、およびサンプル皿熱流と基準物皿熱流との差分：の三つの差分熱流から温度差が生じる。パワー補償DSCsにおいては、サンプル熱流と基準物熱流間の差分、サンプルホルダ熱流と基準物ホルダ熱流間の差分およびサンプル皿熱流と基準物皿熱流間の差分：三つの差分熱流の組み合わせに加え、サンプルホルダに対して供給される差分パワーから温度差が生じる。サンプルと基準物間の熱流の差分は、サンプルと基準物間の熱容量差、遷移の熱流、又はMDSC実験中に起こる加熱レートの差が原因となり、熱流によって構成される。DSCsのサンプル部と基準物部間の熱流差は、センサの熱抵抗および熱容量の不均衡の結果またはホルダ間のそれら、およびサンプル遷移またはMDSC実験中にサンプル部と基準物部間で起こる加熱レート差である。同様に、サンプル皿と基準物皿間の熱流差は、保持皿間の質量差の積およびサンプル遷移またはMDSC実験の間に生じる加熱レートの差の結果生じる。

40

【0007】

従来の熱流束DSCsにおいて、センサー不均衡および皿不均衡は、些細なものと仮定され、加熱レートの差は無視されていた。従来のパワー補償DSCsにおいては、ホルダの不均衡および保持皿の不均衡は、些細なものと仮定され、サンプル遷移またはMDSC実

50

験の間に生じる加熱レートの差は無視されていた。均衡であるという仮定が充足されるとともに、サンプル加熱レートがプログラムされた加熱レートと同じであれば、温度差はサンプル熱流に正比例し、かかる差分温度によりサンプル熱流を正確に測定することが可能となる。サンプルと基準物の加熱レートが同じであり、センサが完璧に対称であり、保持皿の質量が同じである場合、かかるサンプル熱流は、測定されたサンプルと基準物間の温度差のみに正比例する。機器が一定の加熱レートで動作し、サンプル温度が機器と同じレートで変化しており、さらに、サンプル内で遷移が発生していない場合に限り、均衡するセンサおよび保持皿のための温度差に対するサンプル熱流の比例性が、実験の一部の間だけに発生する。変調 DSC 実験の間、サンプルおよび基準物の加熱レートは、通常、同じでなく、測定されたサンプル温度と基準物温度間の差分は、前記サンプル熱流に比例しない。10

【0008】

したがって、従来の DSC からのサンプル熱流は、実際のサンプル熱流ではないが、不均衡の効果および加熱レートの差を含んでおり；すなわち、DSC サンプル熱流測定は、不鮮明(smeared)である。大部分の DSC 実験では、不鮮明なサンプル熱流でも十分正確な結果を導き出す。例えば、所望の実験結果が、融点の融解熱量のような遷移の総エネルギーであった場合、ピーク領域のエネルギー総和は、適切なベースラインに渡って積分され、従来の DSC の結果は、十分正確である。しかしながら、もし、前記ピーク領域の一部の積分が要求されると（例えば、反応速度論の研究(in the study of reaction kinetics)における）、従前の DSC の不鮮明なサンプル熱流を用いることはできない。従前の DSCs の結果が不十分な場合の他の例としては、短い温度間隔内で 2 以上の遷移が生じる場合である。この場合、不鮮明さの影響(smearing effects)により、従前の DSCs では遷移を十分に分割することができない。本発明によって解析能を改良することにより、近傍に位置する遷移を明確に分離することができる。いずれにしても、従前の DSCs からの熱流信号は、遷移中のサンプル熱流を正確に描くことができない。20

【0009】

遷移中、サンプルに与えられる熱流は、その遷移が発熱を伴うまたは吸熱するかにより、および、DSC が加熱されているか冷却されているかによって、遷移前の値から増加又は減少する。サンプル熱流の変化により、サンプルの加熱レートと DSC のそれとが相違するようになり、その結果、サンプル保持皿およびセンサ加熱レートとプログラムされた加熱レートとが相違するようになる。30

【0010】

上記に説明のため取り込まれる米国特許出願番号第 09/533,949 および 09/643,870 は、センサの不均衡およびセンサのサンプル部と基準物部間の加熱レートの差に相当する四つの項の熱流式を用いる熱流束 DSC を開示している。前記'949 出願から得られる四つの項の熱流式は、以下の通りである：

式(1)

$$q = \Delta T_0 \cdot \left(\frac{R_r - R_s}{R_r \cdot R_s} \right) - \frac{\Delta T}{R_r} + (C_r - C_s) \cdot \frac{dT_s}{d\tau} - C_r \cdot \frac{d\Delta T}{d\tau}$$
40

第一の項は、センササンプル熱抵抗とセンサ基準物熱抵抗間の差の影響である。第二の項は、従来の DSC 热流に相当する。第三の項は、センササンプル熱容量とセンサ基準物熱容量間の影響に相当する。第四の項は、サンプルの加熱レートと DSC の基準物側の加熱レート間の差の影響を反映している。

【0011】

米国特許出願番号第 09/643,869 は、サンプルホルダと基準物ホルダの不均衡およびサンプルホルダと基準物ホルダ間の加熱レートの差に相当する五つの項の熱流式を用いるパワー補償 DSC を開示している。前記'869 出願から得られるこの五項のパワー50

補償 D S C 熱流式は、以下の通りである：

式 (2)

$$q = \Delta p + \Delta T_0 \cdot \left(\frac{R_r - R_s}{R_r \cdot R_s} \right) - \frac{\Delta T}{R_r} + (C_r - C_s) \cdot \frac{dT_s}{d\tau} - C_r \cdot \frac{d\Delta T}{d\tau}$$

第一の項は、サンプル位置に与えられるパワーと基準物位置に与えられるパワーの差分である。第二の項は、サンプルホルダの熱抵抗と基準物ホルダの熱抵抗との差分に相当する。第三の項は、サンプルと基準物間の温度差から生じる熱流に相当する。第四の項は、サンプルホルダと基準物ホルダ間の熱容量の不均衡に起因する熱流である。第五の項は、サンプルホルダと基準物ホルダ間の加熱レートの差分により生じる熱流を反映している。

10

【 0 0 1 2 】

この発明の結果得られる熱流は、その動的応答が良くなつたことを示しており、したがつて、D S C ベースライン熱流の改善と共に分析能も向上する。しかし、本発明の実施により得られた熱流信号には、試料保持皿の影響が含まれている。

【 0 0 1 3 】

[変調差分走査熱量計]

変調差分走査熱量計 (M D S C) は、熱流束又はパワー補償 D S C s のいずれにも適用可能である。M D S C において、D S C セルの温度プログラムは、一定の加熱レート域から成る従来のプログラムに重ね合わされる周期的な温度変動から構成される。測定される熱流は、周期的であり、サンプル熱流に応じて熱流信号の振幅および位相角が変化するにも拘わらず、温度プログラムと同じ周期を有する。好ましい実施形態において、サンプル熱流は、反転要素および非反転要素から構成されている。総熱流の残りが非反転熱流要素であるのに対して、この反転熱流要素は、サンプルの比熱容量が原因で蓄えられた熱に起因するものである。総熱流信号を反転要素および非反転要素に分離することは、前記総熱流から差し引かれる反転熱流を測定するステップおよび非反転熱流をそのままにしておくステップを実行することにより行われる。

20

【 0 0 1 4 】

本体の熱容量は、質量と比熱の積であり、以下の通り定義される：

式 (3)

30

$$q = C \cdot \frac{dT}{d\tau},$$

ここで、C は熱容量であり、q は、本体に対する又はからの熱流のレートである、T は、本体の温度であり、τ は時間を表わす。M D S C 用に印加した温度変調は、ほぼ正弦的であるので、サンプル温度も正弦状態となる：

40

式 (4)

$$T = \bar{T} \cdot \sin(\omega \cdot \tau - \phi) \quad \omega = \frac{2 \cdot \pi}{P}$$

T の上にあるバーは、温度振幅を表わし；P は、変調の周期を示し、φ は、印加したものと得られた温度変調との間の位相角である。温度を微分するとともに前記の熱容量式に代

50

入すると、以下の通りとなり：

式(5)

$$\bar{q} = C \cdot \bar{T} \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot \tau - \phi)$$

以下の式が成立するためには、熱流がコサインでなければならないのは明らかである：

式(6)

$$\bar{q} \cdot \cos(\omega \cdot \tau - \phi) = C \cdot \bar{T} \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot \tau - \phi)$$

10

\bar{q} の上にあるバーは、熱流振幅を表わしている。熱容量について式を解くと：式(7)

$$C = \frac{\bar{q}}{\omega \cdot \bar{T}}$$

この式は、M D S C における反転熱流を算出するため用いられるサンプル熱容量を求めるために用いられる。米国特許番号第 5,224,775 に説明されている M D S C のデコンヴォルーションアルゴリズムは、温度および熱流の振幅を決定する。反転熱流は、基本加熱レートによって乗じられる熱容量である：

式(8)

20

$$q_{rev} = C \cdot \left\langle \frac{dT}{d\tau} \right\rangle$$

[] カッコは、ある期間にわたる平均値を示しており、その期間の中観点で評価がなされるを示している。当該測定から正確なサンプル熱容量値を得るために、測定された熱容量に熱容量校正係数が適用される：

式(9)

30

$$C_p = K_c \cdot \frac{\bar{q}}{\omega \cdot \bar{T}}$$

この校正係数は、0.05 K および 0.2 K の温度振幅を用いる恒温 M D S C 実験のための図 1 に示し、A. ボラー、Y. ジン、B. ウンデルリッヒ著、熱分析ジャーナル 42巻(1994)の 307 頁から 330 頁 "一定温度における変調 D S C による熱容量測定" で説明されているように、周期に強く依存している。かかる依存性の強い校正係数は、M D S C において用いられている熱容量式がサンプル熱流用には不適当なモデルであるということを示唆している。熱容量式は、正弦振幅に対する物に限定されることは、この分野の当業者であれば、知っている。かかる式は、周期的な振幅であれば、いずれにも適用可能である。

【0015】

非反転熱流は、総平均熱流値から反転要素を差し引いた値に等しい：

式(10)

【数 10】

$$q_{non} = q_{tot} - q_{rev}$$

50

反転熱流と非反転熱流を正確に分離する鍵が、サンプル熱容量の正確な算出であることは明らかである。

【0016】

反転熱流を得るため、熱容量式は、従来から M D S C で用いられていた。これは、差分熱流、すなわち、サンプルと不活性基準物間の熱流の差である：

式(11)

$$q = q_s - q_r$$

10

二の本体、サンプルおよびその保持皿、基準物およびその保持皿用の比熱容量の式を検討すると、以下の通りになる：

式(12)

$$q_s = C_{sm} \cdot \frac{dT_{sm}}{d\tau} \quad q_r = C_{rm} \cdot \frac{dT_{rm}}{d\tau}$$

20

印加された正弦的温度振幅を用いると、DSCにより測定された差分熱流は、以下の式によって表わされる：

式(13)

$$q = C_{sm} \cdot \overline{T_{sm}} \cdot \cos(\omega \cdot \tau - \phi_{sm}) - C_{rm} \cdot \overline{T_{rm}} \cdot \cos(\omega \cdot \tau - \phi_{rm})$$

サンプル熱流および基準物熱流は同相でなく、サンプル温度振幅および基準物温度振幅が異なるので、熱流および温度振幅しか使用しない簡単な式になるようなサンプル熱容量について、この式を解くことができない。

30

【0017】

全サンプル熱容量は、保持皿の熱容量を加えたサンプル熱容量から構成される：

式(14)

$$C_{sm} = C_{ss} + C_{sp}$$

40

C_{ss} は、サンプル熱容量であり、 C_{sp} は、サンプル保持皿の熱容量である。

【0018】

同様に、全基準物熱容量は、保持皿の熱容量を加えた基準物熱容量から構成される：

式(15)

$$C_{rm} = C_{rs} + C_{rp}$$

ここで、 C_{rs} は、基準物熱容量であり、 C_{rp} は、基準物皿熱容量である。

【0019】

もし、変調周期が、相対的に長く、サンプルの質量が小さい場合、サンプル温度と基準物温度間の位相および振幅の差は、小さくなり、差分熱流式は、以下の通りとなる：

式(16)

【数16】

$$q = (C_{sm} - C_{rm}) \cdot \overline{T_{sm}} \cdot \cos(\omega \cdot \tau - \phi_{sm})$$

この式は、サンプル熱容量と基準物熱容量間の差を得るために、單一本体用の熱流式と同じ方法により解くことが可能である。もし、基準物皿が空の場合、 $C_{rs} = 0$ となるとともに以下の式が成り立つ：

式(17)

【数17】

10

20

$$C_{sm} - C_{rm} = C_{ss} + C_{sp} - C_{rp}$$

30

もし、サンプル皿と基準物皿が同じ質量である場合は、以下の通りとなる：

式(18)

【数18】

$$C_{ss} = C_{sm} - C_{rm}$$

40

また、測定されたサンプル熱容量は、正しい値に近い；すなわち、図4に示した熱流校正係数 K_c は、ほぼ1である。このことから、なぜ熱容量校正係数が長い変調周期の間、1に近いのかが判る。

【0020】

【発明の概要】

本発明は、サンプル熱流および基準物熱流を独立して測定することができ、サンプルホルダと基準物ホルダ間の加熱レートの差分およびサンプルと基準物間（もし、基準物が用いられていれば）の加熱レートの差分を表わす熱流束又はパワー補償DSCsのいずれにも

50

適用可能である。図1および図2は、それぞれ熱流束DSCsおよびパワー補償DSCs用の熱ネットワークモデルを示す略図である。

【0021】

[熱流束DSCs]

熱流束DSCsの場合、本発明は、一の絶対的温度測定値および二つの差分温度測定値に基づきサンプルに与えられる差分熱流を測定する。本発明の差分走査熱量計は、従来の機器で得られるものよりも更にゼロに近い空のセルに対する熱流を用いることにより、従来の機器を超える分解能が著しく向上する。

【0022】

[温度測定値]

本発明においては、センサのベースの絶対的な温度の測定値、サンプル位置とセンサのベース間の差分温度およびサンプル位置と基準物位置間の差分温度から基準物に対するサンプルの差分熱流を算出している。かかる差分温度は、サンプル温度測温体(例えば、サンプル領域測温体)、基準物温度測温体(例えば、基準物領域測温体)およびベース温度測温体を用いて測定される。

【0023】

オープンの温度を制御するため、ベース温度測温体(オープンへの接続部分の近傍にある前記センサのベースにおける温度を測定する)が用いられる。サンプル温度は、サンプル温度とベース温度間の差を測定し、かかる差をベース温度から減じることにより測定される。すなわち、サンプル温度は、 $T_s = T_o - T_b$ によって得られる。一の絶対的温度測定値 T 、およびベース位置とサンプル位置間の差分温度測定値を測定することにより、温度センサの相違に起因する絶対的な温度測定値に関連するいかなるエラーをも除去することができる。このような構成により、恒温域におけるサンプル温度のずれを最小化することもできる。結果として得られた熱流信号は、ベースラインの性能をおよび動特性を向上させる。さらに、融解中には熱流信号が極めて大きくなるので、その間の熱量計の感度が非常に良好となる。

【0024】

本発明により構成された熱量計は、サンプル位置と基準物位置間での独立性を向上させる。例えば、従来の熱流束機器においては、インジウムのサンプルが基準物位置に載置され、当該サンプルが融点にかかるよう加熱された場合のサンプル位置の温度ずれは13.4%であったが、本発明を用いた代表的な実験における当該温度ずれは、1.4%に過ぎない。すなわち、本発明は、従来の機器と比べ、約一桁違う(about an order of magnitude)改良を実現する。インジウムサンプルを基準物位置に載置した場合のサンプル位置における温度ずれは、インジウムサンプルをサンプル位置に載置した場合のサンプル位置における温度ずれの約1.5%未満の温度ずれを示すので、本発明により構成されたセンサは、“実質的に独立”しているといえる。

【0025】

[校正]

本発明の第一の好ましい実施形態において、本発明の差分走査熱量計を校正するには、二つの独立した実験が必要とされる。これらの実験により、四つのセンサ熱要素、 C_s 、(センササンプル熱容量) C_r 、(センサ基準物熱容量) R_s 、(センササンプル熱抵抗)および R_r 、(センサ基準部熱抵抗)が実験的に決定され、これにより熱流センサの校正が行なわれる。

【0026】

第一の実験は、空のDSCセルを用いて行なわれる。このDSCセルは、まずセンサの均衡を確保するのに十分な一定の時間だけ、校正温度域を下回る恒温に保たれる。次に、DSCセルは、校正温度域を上回るある温度にいたるまで一定の加熱レートで熱せられ、その温度でセンサの均衡を確保するのに十分な一定の時間だけ、さらに他の恒温域に保たれる。この第一の実験は、校正済温度にわたる温度の関数としてのサンプルおよび基準物の時定数を算出するために用いられる。

【0027】

サンプルのサンプル側の熱流均衡式は、以下の通りである：

式(19)

$$q_s = \frac{T_0 - T_s}{R_s} - C_s \cdot \frac{dT_s}{d\tau}$$

10

ここで、 τ は、時間を示しており、 q_s は、サンプルおよびサンプル皿に与えられる熱流であり、 R_s は、センササンプル熱抵抗であり、 C_s は、センササンプル熱容量である。同様に、サンプルの基準物側の熱均衡式は、以下の通りである：

式(20)

$$q_r = \frac{T_0 - T_r}{R_r} - C_r \cdot \frac{dT_r}{d\tau}$$

20

ここで、 q_r は、基準物および基準物皿に与えられる熱流であり、 R_r は、センサ基準物熱抵抗であり、 C_r は、センサ基準物熱容量である。

【0028】

30

サンプルに与えられる熱流および基準物に与えられる熱流はゼロとなるべきである（DS Cが空なので）。その結果、もし、センサのサンプル側および基準物側の熱均衡式内の q_s と q_r がゼロに設定されれば、サンプルおよび基準物の時定数は、以下のようにそれぞれ求められる：

式(21)

$$\tau_s = C_s R_s = \frac{\Delta T_0}{\left(\frac{dT_s}{d\tau} \right)}$$

40

および

式(22)

50

$$\tau_r = CrR_r = \frac{\Delta T_{000000} + \Delta T}{dT_s - d\Delta T}$$

10

ここで、 $T = T_0 - T_s$ および $T = T_s - T_r$ となる。これらの結果は、温度の関数 r として記録される。

【0029】

第二の実験では、二の校正用サンプルを保持皿なしで用いる。この校正用サンプル同士は、同じ質量でも、異なる質量であってもよい。校正用サンプルは、サファイア試料（例えば、単結晶サファイアディスク）であることが好ましく、質量が 25 mg 以上であることが好ましい。また、前記校正温度域の範囲内で遷移せず、既知の温度特性を有するものであれば、サファイアの代わりに他の物質を用いることも出来る（この場合、 C_{sapph} は、以下の式において C_{mat} に書き換えられ、ここで、 C_{mat} は他の基準物の比熱である）。

20

【0030】

熱均衡式から導かれるサンプル熱流および基準物熱流は、以下のように設定される：
式 (23)

$$q_s = m_s \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{ss}}{d\tau}$$

30

式 (24)

$$q_r = m_r \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{rs}}{d\tau}$$

40

ここで、 m_s および m_r は、それぞれサンプルサファイアおよび基準物サファイアの質量であり、 C_{sapph} は、サファイアの比熱であり、 T_{ss} および T_{rs} は、サンプル温度および基準物温度である。

【0031】

50

以下のように仮定する：

式(25)

$$\frac{dT_{ss}}{d\tau} = \frac{dT_s}{d\tau} \quad \text{and} \quad \frac{dT_{rs}}{d\tau} = \frac{dT_r}{d\tau}$$

q_s および T_{ss} を、サンプル熱流式に代入し、 C_s について、その式を解くと以下の通りである：

式(26)

$$C_s = \frac{m_s \cdot C_{sapph}}{\frac{\Delta T_0}{\left(\frac{dT_s}{d\tau}\right) \cdot \tau_s} - 1}$$

10

20

q_r および T_{rs} を、基準物熱平衡式に代入し、 C_r について、その式を解くと以下の通りである：

式(27)

$$C_r = \frac{m_r \cdot C_{sapph}}{\frac{\Delta T_0 + \Delta T}{\left(\frac{dT_s}{d\tau} - \frac{d\Delta T}{d\tau}\right) \cdot \tau_r} - 1}$$

30

40

サファイア（または他の既知の校正用材料）を用い、第一の実験において得られたDSCセルの時定数を用いて得られた第二の実験の結果は、さらに、サンプルセンサ熱容量および基準物センサ熱容量を算出するため、温度の関数として用いられる。最後に、時定数およびセンサ熱容量から、センササンプル熱抵抗および基準物熱抵抗が算出される：

式(28)

$$R_s = \frac{\tau_s}{C_s} \quad \text{and} \quad R_r = \frac{\tau_r}{C_r}$$

第二の好ましい実施形態は、第一の実施形態と同様であるが、第一の校正実験および第二の校正実験の両方において、サファイア（または既知の熱容量を有するとともに、当該温度範囲で遷移しない他の校正用材料）校正用サンプルを用いる。本実施形態のための校正等式およびそれらのそれを、以下に説明する。

【0032】

[パワー補償 DSCs]

10

差分走査熱量計に適用されたように、本発明は、機器をモデル化するために、差分温度測定値、一の温度測定値および五つの項の熱流等式を用いるパワー補償差分走査熱量計である。また、本発明は、五項の熱流等式への適用に必要とされる熱要素を決定する方法である。本発明を用いる差分走査熱量計は、空のDSCセルを流れる熱流がほぼゼロになり（したがって、ベースラインが改善される）、従来の機器を超え、分解能が著しく向上する。

【0033】

好ましい実施形態において、二の差分温度測定値は、熱抵抗 R_s にわたる差分温度 T 、およびサンプルホルダと基準物ホルダ間の差分温度 T である。サンプルホルダの温度の絶対な測定値およびサンプルホルダと基準物ホルダ間のパワーの差分（すなわち、基準物に与えられるパワーとサンプルに対するそれとの差分）も、測定される。また、四つの熱要素、 R_s 、 R_r 、 C_s および C_r が既知でなければならない。この二の差分温度測定値を使用することにより、五項の熱流等式の五項全部を含む熱流モデルが使用できるようになる。結果として得られた熱流信号は、ベースラインの性能をおよび動特性を向上させる。特に、融解中には熱流信号が極めて大きくなるので、その間の熱量計の感度は非常によい。

20

【0034】

以下に説明するように、前記二の差分温度測定値に他の値を用いるようにしてもよい。

【0035】

本発明は、四つの熱要素、 C_s 、 C_r 、 R_s 、 R_r を決定する方法を含んでいる。決定された熱要素は、DSCの熱流校正(heat flow calibration)の構成要素である。

30

【0036】

熱流の校正には、そこから前記四つの熱要素を算出することができる二つの実験が必要とされる。第一の実験は、空のDSCセルを用いて行なわれる。DSCプログラムは、所望の校正範囲の最低温度より低い恒温域(isothermal temperature segment)で始まり、次に、一定の加熱レートでの温度傾斜が続き、最後に、所望の校正範囲の最高温度より高い恒温域で終了する。前記加熱レートは、次の実験で用いられる加熱レートと同じでなければならない。第二の校正実験は、保持皿のないサンプルホルダおよび基準物ホルダ内に装着したサファイアの試料を用いて行われる。第二の実験には、第一の（空のDSC）実験で使用されたものと同じ熱プログラムが用いられる。この二つの校正実験およびそれらの実験に基づいた前記熱要素の計算について以下で詳細に説明する。

40

【0037】

[改良された計算方法]

本発明は、差分走査熱量計によりサンプル熱流を算出するために、熱流束DSCsおよびパワー補償DSCsの両方において使用することのできる改良された計算方法も含んでいく。

【0038】

本発明の改良された計算方法を用いた差分走査熱量計は、従来のDSCにおいて現れる不鮮明さによる影響(smearing effects)をほぼなくし、DSC実験が行なわれている間のサンプル熱流を非常に正確に表わすサンプル熱流信号を供給する。この結果、本発明を用い

50

た D S C s は、分解能が著しく向上する。例えば、本発明を用いると、ピーク領域の部分的積分を要求する力学分析(kinetic analysis)を実行することが出来るが、サンプル熱流信号が歪んでしまうので、部分積分を、従来の D S C s には用いることは困難である。

【 0 0 3 9 】

この結果、サンプルに対する加熱レートと基準物に対するそれが異なる遷移中のサンプル熱流をより正確に測定することが出来る。遷移完了後のベースラインへの復帰がさらに迅速なものとなるので、解析能が向上する。

【 0 0 4 0 】

[変調 D S C s]

前記' 949出願は、サンプル熱流および基準物熱流を個別に計測することができる D S C を開示している。サンプルおよびその保持皿、ならびに基準物((もし、基準物が用いられていれば))およびその保持皿に与えられる熱流を求める式は、以下の通りである：式(29)

$$q_s = \frac{\Delta T_0}{R_s} - C_s \cdot \frac{dT_s}{d\tau} \quad q_r = \frac{\Delta T_0 + \Delta T}{R_r} - C_r \cdot \left(\frac{dT_s}{d\tau} - \frac{d\Delta T}{d\tau} \right)$$

センサのサンプル位置と基準物位置間の温度差である従来の T および前記サンプル位置およびセンサのベース間の温度差である ΔT の二つの温度差が用いられる。前記発明に開示された方法からセンサの熱抵抗および熱容量 R_s 、 R_r 、 C_s および C_r が決定される。独立した熱流信号を有することにより、以下の熱容量式を用いてサンプル熱容量および基準物熱容量を測定することが可能となる：

式(30)

$$C_{sm} = \frac{\overline{q}_s}{\omega \cdot \overline{T}_{sm}} \quad C_{rm} = \frac{\overline{q}_r}{\omega \cdot \overline{T}_{rm}}$$

米国特許番号第 5,224,775 に説明されているデコンヴォルーションアルゴリズムを用いることにより温度振幅および熱流振幅が得られる。D S C セル内で測定された温度が、サンプルプラットホームおよび基準物プラットホームの温度であり、サンプル式および熱容量式で要求される T_{sm} および T_{rm} ではない。しかし、保持皿とセンサ間の熱流を求める式を用いて T_{sm} および T_{rm} を得ることができる：

式(31)

$$q_s = \frac{T_s - T_{sm}}{R_{sm}} \quad q_r = \frac{T_r - T_{rm}}{R_{rm}}$$

T_{sm} および T_{rm} について解くと、以下の通りである：
式(32)

$$T_{sm} = T_s - q_s \cdot R_{sm} \quad T_{rm} = T_r - q_r \cdot R_{rm}$$

温度 T_s および T_r は測定され、熱流 q_s および q_r が測定され、さらに、所定値のための R_{sm} および R_{rm} が用いられる。温度 T_r は直接測定されないが、 T_s および T を組み合わせることにより得られるので、 T_m を求める式は以下のようになる：

式(33)

10

20

30

40

50

$$T_{rm} = T_s - \Delta T - q_r \cdot R_{rm}$$

これは、サンプルおよびその保持皿の温度は同じであり、基準物（もし、用いられていれば）とその保持皿の温度が同じであることを示している。保持皿の熱容量は、皿の質量と当該皿材料の比熱容量の積で求められる：

式 (34)

$$C_{sp} = m_{sp} \cdot c_{pm} \quad C_{rp} = m_{rp} \cdot c_{pm}$$

サンプル皿熱容量を、測定されるサンプル熱容量を求める式に代入し、サンプル熱容量について解くと、以下のようになる：

式 (35)

10

$$C_{ss} = C_{sm} - m_{ps} \cdot c_{pm}$$

20

基準物皿の熱容量を、測定される基準物熱容量を求める式に代入し、皿の熱容量について解くと以下のようになる：

式 (36)

$$c_{pm} = \frac{C_{rm} - C_{rs}}{m_{pr}}$$

30

これを前記のサンプル熱容量を求める式に代入すると、以下のようになる：

式 (37)

$$C_{ss} = C_{sm} - \frac{m_{ps}}{m_{pr}} \cdot (C_{rm} - C_{rs})$$

40

最後に、これらの式を C_{sm} および C_{m} について代入すると以下の通りである：

式 (38)

$$C_{ss} = \frac{\overline{q_s}}{\omega \cdot \overline{T_{sm}}} - \frac{m_{ps}}{m_{pr}} \cdot \left(\frac{\overline{q_r}}{\omega \cdot \overline{T_{rm}}} - C_{rs} \right)$$

知られていなければならない、基準物の熱容量を除き、右辺にある値は、全ての上記のように測定される。ほとんどの DSC 実験が空の基準物皿を用いて実行される。その場合、サンプル熱容量式は、以下のように簡潔化される：

50

式(39)

$$C_{ss} = \frac{\overline{q_s}}{\omega \cdot \overline{T}_{sm}} - \frac{m_{ps}}{m_{pr}} \cdot \frac{\overline{q_r}}{\omega \cdot \overline{T}_{rm}}$$

【詳細な説明】

[熱流束 D S C s]

[温度測定]

図1aは、本発明にかかる熱流束D S Cセンサの好ましい実施形態を示す全体図である。
サンプルは、保持皿内に載置され、サンプルプラットホーム1上に設けられる。サンプル
プラットホーム1は、ベース3に結合されている薄壁の円筒チューブ2に取り付けられた
薄い平坦な円盤である。基準物は、保持皿内に載置され、基準物プラットホーム4上に設
けられる。基準物プラットホーム4は、ベース3に結合されている薄壁の円筒チューブ5
に取り付けられた薄い平坦な円盤である。これらのプラットホーム、複数のチューブおよ
びベース(アイテム1から5)は、コンスタンタン製のセンサ本体6と一体となっており
、E型熱電対の負の素子である。センサ本体の薄壁の円筒チューブ2および5は、D S C
センサの熱抵抗R_sおよびR_rの決定のために重要な役割を果たす。ベース7の裏面は平
面に構成されている。かかる面は、センサの取り付け面であり、D S Cオープンにセンサ
を取り付けるために用いられる。

【0041】

サンプル用の薄壁の円筒チューブ2および基準物用の薄壁の円筒チューブ5の代表的なもの
は、0.09インチの高さ、0.187インチの直径、および0.005インチの壁の
厚みを有している。したがって、チューブの断面積そのもの(すなわち、チューブの円周
とその厚み)は、約0.00284平方インチであり、アスペクト比(その断面積に対する
円筒の高さの比率)は約31.5インチ⁻¹となる。高い解析能および感度を得るには
、アスペクト比が、25から35の範囲であることが好ましい。円筒の高さを、例えば0
・3から0.5インチまで高くすることにより、センサの感度は、(解析能を犠牲にして)
上昇する。また、円筒の高さを、例えば0.02から0.004インチまで低くすること
により、センサの分解能は、(感度を犠牲にして)高くなる。

【0042】

図1bは、サンプルプラットホームおよび基準物プラットホームの中心に対して垂直であ
り、それを通過する面に沿って見たD S Cセンサ全体の断面図である。サンプル領域温度
計8は、サンプルプラットホーム1の裏面に同心状態に溶接される。当該領域温度計は、
E型熱電対の正の素子として構成されたクロメル製の薄い円盤状のものである。その中央
は、クロメル線を溶接するよう凹部となっている。サンプル領域温度計8は、円パターン
を形成する等間隔の16箇所においてサンプルプラットホーム1の裏面に溶接され、この
円パターンは、サンプル領域温度計8およびサンプルプラットホーム1と同心円状である
。したがって、サンプルプラットホーム1とサンプル領域温度計8間に、熱電接合部が1
6箇所平行に形成される。

【0043】

基準物領域温度計10は、基準物プラットホーム4の裏面に溶接される。当該基準物領域
温度計10は、E型熱電対の正の素子として構成されたクロメル製の薄い円盤状のもの
である。その中央は、クロメル線を溶接するよう凹部となっている。基準物領域温度計10
は、円パターンを形成する等間隔の16箇所において基準物プラットホーム4の裏面に溶
接され、この円パターンは、基準物領域温度計10および基準物プラットホーム4と同心
円状である。したがって、基準物プラットホーム4と基準物領域温度計10の間に、熱電
接合部が16箇所平行に形成される。

【0044】

E型熱電対12は、ベース3の頂面中央に溶接される。リード線13は、クロメルであり
50

、リード線 1 4 は、E型熱電対のコンスタンタン素子である。

【0045】

図1cは、電圧 T_o 、 T_s および T で表わされる電圧がどのようにして測定されるか、を示す熱電対構成を表わす図である。(+)記号は、クロメルリード線および領域温度計を示している。(-)記号は、コンスタンタ製センサ本体およびコンスタンタン製リード線を示している。図1cに示すように、サンプルと基準物間の差分電圧 T を表わす電圧は、クロメルリード線 9 とクロメルリード線 11 間で測定される。サンプルとベース間の差分電圧 T_o を表わす電圧は、クロメルリード線 9 と 13 間で測定される。本願明細書内に、説明のため引用された米国特許番号第 4,095,453 に記載されているように、領域温度計 8 と 10、サンプルプラットホーム 1 と基準物プラットホーム 4 との間に 16 個並列接合されたそれぞれの熱電対によって、サンプルプラットホームと基準物プラットホーム間の平均温度の測定が可能となる。また、領域温度計 8 は、サンプルプラットホームとセンサ本体での間の温度差の測定を可能にする。領域温度計 8 およびそれに関連する並列熱電対は、保持皿の位置ずれおよび保持皿とセンサ間の接触抵抗が異なることに起因するセンサに及ぼす影響を低減するため、 T および T_o の測定値の感度を低下させる。E型熱電対 12 は、 T_o 、すなわちセンサのベースにおける温度の測定に用いられる。図1cに示すように、この温度を示す電圧は、リード線 13、14 間に現れる。リード線 9 と 14 との間に現れる T_s を表わすサンプル温度は、 T_o および T を表わす電圧を組み合わせることにより得られる。好ましい実施形態は、コンスタンタンとクロメルという熱電材料の組み合わを用いた構成を開示しているが、当業者であれば、同じ測定値を得、同じ結果を得るために他の熱電対を用いることを理解するであろう。

【0046】

また、当業者であれば、同じ結果を得るため、四つの項の熱流等式に若干の変更を加えたものを、単一の測定値および二の差分測定値とともに用いた他の構成が存在することも理解するであろう。温度測定値としては：サンプルプラットホーム温度 T_s 、基準物プラットホーム温度 T_r およびセンサベース温度 T_o の三つの選択肢がある。当該選択肢のいずれか一つと、前記差分温度測定値の三つの選択肢のうちいずれか二つを組み合わせても同じ結果が得られる。

【0047】

したがって、好ましい実施形態において、ベース温度 T_o は、サンプル温度 T_s は、差分温度測定値 $T_o - T_s$ および $T_s - T_r$ とともに絶対的な温度測定値として用いることができる。当該ベース温度 T_o は、 $T_o - T_s$ および $T_o - T_r$ 又は、 $T_s - T_r$ および $T_o - T_r$ とともに用いることもできる。基準物温度 T_r は、差分温度測定値 $T_s - T_r$ および $T_o - T_r$ 、又は $T_o - T_r$ および $T_s - T_o$ 又は、 $T_s - T_r$ および $T_o - T_s$ とともに絶対的な温度測定値として用いることができる。サンプル温度 T_s は、 $T_o - T_s$ および $T_s - T_r$ 、 $T_o - T_s$ および $T_o - T_r$ 又は、 $T_o - T_r$ および $T_s - T_r$ とともにとともに絶対的な温度測定値として用いることができる。

【0048】

したがって、四つの項の熱流等式が適宜書き換えられるのであれば、同じ情報を導き出すことができる 8 つの構成が加わる。これら可能性のある 9 つ全部の構成は、本発明の範囲内である。

【0049】

[センサの熱要素を決定する第一の好ましい方法]

センサは使用前に校正されるのが好ましい。当該センサは、熱要素、 C_s 、 C_r 、 R_s 、 R_r の値を決定することにより校正される。

【0050】

上述のように、本発明の第一の好ましい実施形態において、センサは、空の DSC を用いた第一の実験、およびサンプル位置に保持されたサファイア試料および基準物位置に保持された他のサファイア試料を用いた第二の実験、の二の連続した実験を実行することにより校正される。前記サファイア試料は、少なくとも 25 mg であることが好ましい。

【0051】

10

20

30

40

50

前述のように、第一の実験用には、校正範囲の最低温度より低い恒温域(isothermal temperature segment)で始まり、次に、一定の加熱レートでの温度傾斜が続き、最後に、前記校正範囲の最高温度より高い恒温域で終了する熱プログラムが、空のDSCセルに用いられる。前記加熱レートは、次の実験で用いられる加熱レートと同じであることが好ましい。この校正温度範囲は、次の実験の温度範囲と同じまたはそれを超えるものであることが好ましい。

【0052】

温度の関数であるサンプルの時定数は、次式によって得られ：

式(40)

10

$$\tau_s = C_s R_s = \frac{\Delta T_0}{\left(\frac{dT_s}{d\tau} \right)}$$

20

また、基準物の時定数は、次式によって得られる：

式(41)

$$\tau_r = C_r R_r = \frac{\Delta T_0 + \Delta T}{\frac{dT_s}{d\tau} - \frac{d\Delta T}{d\tau}}$$

30

空のDSCセルを用いた実験から選られた結果は、時定数をサンプル温度の関数として算出し、記録するために用いられる。

40

【0053】

上述のように、第二の実験用として、一対の校正用サファイア試料がセンサのサンプル位置および基準物位置に載置される。次に、空のDSC実験に用いられた熱プログラムがDECセルに適用される。

【0054】

前述のように、センサのサンプル熱容量は、次式で得られ：

式(42)

$$C_s = \frac{m_s \cdot C_{sapph}}{\frac{\Delta T_0}{\left(\frac{dT_s}{d\tau} \right) \cdot \tau_s} - 1}$$

10

また、センサの基準物熱容量は、次式によって得られる：
式 (43)

$$C_r = \frac{m_r \cdot C_{sapph}}{\frac{\Delta T_0 + \Delta T}{\left(\frac{dT_s}{d\tau} - \frac{d\Delta T}{d\tau} \right) \cdot \tau_r} - 1}$$

20

温度の関数としてサンプルセンサ熱容量値および基準物センサ熱容量値を算出するための空DSCセル実験が行なわれ、その実験によって得られた時定数が上式に用いられている。最後に、時定数およびセンサ熱容量からセンサ熱抵抗値が演算される：
式 (44)

$$R_s = \frac{\tau_s}{C_s} \quad \text{and} \quad R_r = \frac{\tau_r}{C_r}$$

これらの熱容量値および熱抵抗値は、DSC熱流演算においてテーブル状データまたはポイント間の補完をするため、又は、データを多項式(polynomial)により表現するために用いられる。通常、熱容量および熱抵抗データは、スムーズかつ所定の動きをする(well-behaved)ので、低次な多項式に適用しても十分な精度を得ることができる。

40

【0055】

[センサの熱要素を決定する第二の好ましい方法]

DSCセンサを校正する第二の好ましい方法は、サンプルを用いた二つの連続した走査を実行することにより行われ、いずれの走査にも、例えばサファイア試料を用いる。サンプルおよび基準物側の両試料の質量は、二回の走査で相違していかなければならない。

【0056】

第一実験用について、試料の加熱レートは、センサのサンプル側および基準物側の加熱レ

50

一トと同じであると仮定する。

【0057】

サンプル側について、熱流は、次式によって得られる：

式(45)

$$q_{s1} = m_{s1} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{s1}}{d\tau}$$

10

式(46)

$$q_{s2} = m_{s2} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau}$$

20

下付きの数字は、1回目および2回目の走査であることを表わしている。

【0058】

サンプル側の1回目および2回目の走査の熱平衡式は、以下の通りとなる：

式(47)

$$q_{s1} = \frac{\Delta T_{01}}{R_s} - C_s \cdot \frac{dT_{s1}}{d\tau}$$

30

式(48)

$$q_{s2} = \frac{\Delta T_{02}}{R_s} - C_s \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau}$$

40

これらの熱平衡式を同時に解くと以下のようになる：

式(49)

$$C_s = \frac{\Delta T_{01} \cdot q_{s2} - \Delta T_{02} \cdot q_{s1}}{\Delta T_{02} \frac{dT_{s1}}{d\tau} - \Delta T_{01} \frac{dT_{s2}}{d\tau}}$$

式(50)

$$R_s = \frac{\Delta T_{02} \cdot \frac{dT_{s1}}{d\tau} - \Delta T_{01} \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau}}{q_{s2} \cdot \frac{dT_{s1}}{d\tau} - q_{s1} \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau}}$$

10

基準物側について、熱流は、次式によって得られる：

式(51)

$$q_{r1} = m_{r1} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{r1}}{d\tau}$$

20

式(52)

$$q_{r2} = m_{r2} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{r2}}{d\tau}$$

30

基準物側の1回目および2回目の走査の熱平衡式は、以下の通りとなる：

式(53)

$$q_{r1} = \frac{T_{01} - T_{r1}}{R_r} - C_r \cdot \frac{dT_{r1}}{d\tau}$$

式(54)

$$q_{r2} = \frac{T_{02} - T_{r2}}{R_r} - C_r \cdot \frac{dT_{r2}}{d\tau}$$

40

上記のように、代入を行なうと、次式が導かれる：

式(55)

$$q_{r1} = \frac{\Delta T_{01} + \Delta T_1}{R_r} - C_r \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_1}{d\tau} \right)$$

式 (5 6)

$$q_{r2} = \frac{\Delta T_{02} + \Delta T_2}{R_r} - C_r \cdot \left(\frac{dT_{s2}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_2}{d\tau} \right)$$

10

これらを同時に解くと以下のようになる :

式 (5 7)

$$R_r = \frac{(\Delta T_{02} + \Delta T_2) \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_1}{d\tau} \right) - (\Delta T_{01} + \Delta T_1) \cdot \left(\frac{dT_{s2}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_2}{d\tau} \right)}{q_{r2} \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_1}{d\tau} \right) - q_{r1} \cdot \left(\frac{dT_{s2}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_2}{d\tau} \right)}$$

20

式 (5 8)

$$C_r = \frac{(\Delta T_{01} + \Delta T_1) \cdot q_{r2} - (\Delta T_{02} + \Delta T_2) \cdot q_{r1}}{(\Delta T_{02} + \Delta T_2) \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_1}{d\tau} \right) - (\Delta T_{01} + \Delta T_1) \cdot \left(\frac{dT_{s2}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_2}{d\tau} \right)}$$

30

従って、サンプル側および基準物側において異なる質量の試料を用いた二回の DSC 走査から得られた結果を用いることにより、センサの熱要素を計算することができる。なお、二つの校正実験のうち一つを空の DSC を用いて実行することも出来、いずれの場合も m_s および m_r はゼロであり、 q_s および q_r もゼロ（これによって、第一の好ましい校正方法まで下降する。すなわち、第一の方法は、 $m_s=m_r=0$ とした場合の第二の方法の特別な例に過ぎない）こととなる。

【 0 0 5 9 】

[DSC 容器]

DSC センサは、DSC センサを介し、サンプルプラットホームと DSC 容器との間を流れる熱と、DSC センサを介して基準物プラットホームと DSC 容器との間を流れる熱との差分熱を測定する。しかし、気体の熱伝導、放射線交換(radiation exchange)及び対流により、少量の熱が直接サンプルプラットホーム、基準物プラットホームおよび DSC 容器間に流れれる。

40

【 0 0 6 0 】

サンプルプラットホームと DSC 容器間、および基準物プラットホームと DSC 容器間を流れる副次的な熱は、測定されないので、差分熱流測定値のエラーの原因とはならない。但し、これは、基準物プラットホームから流れる副次的な熱がサンプルプラットホームから流れる副次的な熱と異なる場合に限られる。このエラーの大きさは、DSC 容器内の温度ずれにより変化する。当該容器内において温度均一性が上昇すると、通常、副次熱は全般的に減少し、サンプルプラットホームからの熱と基準物プラットホームからの熱との差

50

は減少する。

【 0 0 6 1 】

特に、DSC容器の蓋は、容器（DSCセルの周囲と次々に熱を交換する）を取り巻く断熱材との間で熱交換を行ない、また、当該容器の本体と熱接触が悪い（簡単に取り外し可能になっている）ので、容器内での不均一性について重要な役割を果たす。したがって、蓋の温度は、容器本体の温度とは著しく異なっており、このような不均一性が前述した副次的な熱流の最も大きな原因である。

【 0 0 6 2 】

図1dに示す本発明の好ましい実施形態において、DSC容器内の不均一性は、第一の蓋を内包するとともに、DSC容器本体に接触する第二の外蓋を追加することにより著しく低下する。本実施形態においては、容器を取り巻く断熱材と外蓋間で熱交換が行なわれる。これにより、DSC容器を介して流れる熱を根本的に無くし、本体とDSC容器の蓋間の温度差を非常に小さくするとともに、副次的な熱流を著しく減少させる。

【 0 0 6 3 】

図1dは、DSCセルアセンブリの上部（下部は明確化のために省略している）にわたる断面図である。本発明のDSCセンサ101は、DSC容器の本体103の下表面102に取り付けられている。通常、当該センサは、センサと容器間に熱が容易かつ均一に伝達されるよう、容器にろう付けされている。保持皿104内の試料は、センササンプル位置105に保持され、保持皿106内の基準物（もし、基準物が用いられていれば）は、センサ基準物位置107に保持される。サンプル皿と基準物皿は、DSCセンサに直接接触しているので、これらとセンサ間の熱伝導は良好であり、これにより、サンプルおよび基準物に対するまたはこれらからのほぼ全ての熱はセンサを介して流れることが保証され、したがって、そこで測定される。DSC容器の中空部(cavity)108は、内蓋109によって密閉される。中空部108は、ページガス、通常、窒素（ヘリウム、またはアルゴンガス等の他のガスを用いることもできるが）により連続的に浄化される(purged)。

【 0 0 6 4 】

中空部の本体は、一片の熱伝導率の高い素材（通常、銀）から構成されているので、その温度は非常に均一である。内蓋109は、単に容器本体103の表面112上に置かれているに過ぎないので、内蓋109と容器本体103間では熱交換がほとんど行なわれない。外蓋111は、内蓋109を完全に覆っており、表面112上で容器本体103の上に置かれている。DSC容器の上部全体を覆っているのは、本体113および、サンプルおよび基準物を載置、その取り出しをするためにDSC容器の前記内蓋および外蓋の取り外しができる取り外し可能な蓋114、を備えた断熱材である。

【 0 0 6 5 】

[改良された計算方法]

上述で説明した本発明および前記'949出願の熱流束DSCセンサは、図1に示したサンプルおよび基準物部それぞれの熱抵抗および熱容量を用いてモデル化することができる独立したサンプル測定部および基準物測定部を備えている。熱抵抗素子および熱容量素子は、センサを理想化したものであり、センサの熱動作を簡単な数式により表わすことを可能にする。 R_s および R_r は、熱抵抗であり、 C_s および C_r は、センサのサンプル部分および基準物部分の熱容量を表わしている。 T_0 、 T_s および T_r は、センサベースの温度、サンプル位置の温度および基準物位置の温度である。サンプル、その保持皿、基準物およびその保持皿に与えられる熱流は、それぞれ q_s および q_r である。

【 0 0 6 6 】

サンプルおよび基準物について熱平衡を実行することにより、以下の熱平衡式が得られる：

式(59)

$$q_s = \frac{T_0 - T_s}{R_s} - C_s \cdot \frac{dT_s}{d\tau} \quad q_r = \frac{T_0 - T_r}{R_r} - C_r \cdot \frac{dT_r}{d\tau}$$

上述で説明した本発明および前記'949出願においては、センサベースの温度 T_0 、センサベースの温度とサンプル位置温度との差、およびサンプル位置温度と基準物位置温度との差が測定される。この差分温度は次のように定義される：式(60)

$$\Delta T = T_s - T_r \quad \Delta T_0 = T_0 - T_s$$

10

これを上記の熱平衡式に代入すると、次式が得られる：

式(61)

$$q_s = \frac{\Delta T_0}{R_s} - C_s \cdot \frac{dT_s}{d\tau} \quad \text{and} \quad q_r = \frac{\Delta T_0 + \Delta T}{R_r} - C_r \cdot \left(\frac{dT_s}{d\tau} - \frac{d\Delta T}{d\tau} \right)$$

サンプル温度は、 T_0 の定義から得られる、

式(62)

20

$$T_s = T_0 - \Delta T_0$$

温度の関数としてのセンサの熱抵抗および熱容量は、上述および'949出願の校正方法を用いることにより得られる。校正によって得られた熱抵抗および熱容量を、DSC実験中に測定された温度および差分温度とともに用いることにより、サンプル熱流 q_s および基準物熱流 q_r を求めることが可能となる。³⁰ '949出願および従来のDSCの発明で用いられたように、サンプル熱流および基準物熱流の差は、所望の結果となる。

【0067】

式(63)

$$q = q_s - q_r$$

40

上述のように、サンプル熱流および基準物熱流は、サンプルおよび基準物に与えられる熱流だけでなく、それらの保持皿への熱流も含んでいる。

【0068】

式(64)

$$q_s = q_{ss} + q_{ps} \quad q_r = q_{rs} + q_{pr}$$

ここで、 q_{ss} は、サンプル熱流であり、 q_{ps} は、サンプル皿熱流であり、 q_{rs} は、基準物熱流であり、 q_{pr} は、基準物皿熱流である。保持皿および基準物は、遷移しないので、これらの熱流は、それら自身の比熱によって定まる検出可能な熱(sensible heat)に過ぎない

50

式 (6 5)

$$q_{ps} = m_{ps} \cdot c_p \cdot \frac{dT_{ps}}{d\tau} \quad q_r = m_{pr} \cdot c_p \cdot \frac{dT_{pr}}{d\tau} + m_{rs} \cdot c_{rs} \cdot \frac{dT_{pr}}{d\tau}$$

ここで、 m_{ps} および m_{pr} は、サンプル皿および基準物皿の質量であり、 c_p は、皿材の比熱であり、 m_{rs} は、基準物の質量であり、 c_{rs} は、基準物材の比熱である。サンプル皿温度は、 T_{ps} であり、基準物皿温度は、 T_{pr} である。基準物材は、遷移せず、基準物皿と同じレートで熱くなるものと仮定する。

10

【 0 0 6 9 】

サンプル皿熱流を代入し、サンプル熱流について、その式を解くと以下の通りである：

式 (6 6)

$$q_{ss} = q_s - m_{ps} \cdot c_p \cdot \frac{dT_{ps}}{d\tau}$$

基準物熱流式を皿の比熱について解き、当該比熱をサンプル熱流式に代入すると、以下の通りである：

式 (6 7)

20

$$q_{ss} = q_s - q_r \cdot \frac{m_{ps}}{m_{pr}} \cdot \frac{\frac{dT_{ps}}{d\tau}}{\frac{dT_{pr}}{d\tau}} + \frac{m_{ps}}{m_{pr}} \cdot m_{rs} \cdot c_{rs} \cdot \frac{dT_{ps}}{d\tau}$$

この式により、実際のサンプル熱流、すなわち、サンプル皿熱流、基準物皿熱流および基準物に与えられる熱流に相当する。右辺の第二項は、サンプル皿および基準物皿の質量の割合およびサンプル皿および基準物皿の加熱レートと基準物熱流を乗じたものと見られる。これは、遷移熱流を考慮すると、サンプル皿は、遷移中、基準物皿とは異なるレートで加熱されるという事実に基づく。第三項は、基準物材に与えられる熱流に相当する。ほとんどの場合、基準物皿は、空であり、サンプル熱流式は次のようになる。

30

【 0 0 7 0 】

式 (6 8)

$$q_{ss} = q_s - q_r \cdot \frac{m_{ps} \cdot \frac{dT_{ps}}{d\tau}}{m_{pr} \cdot \frac{dT_{pr}}{d\tau}}$$

40

これらのいずれの式も、異なる学術用語(nomenclature)、異なる単位、又は形式的には異なるが熱力学的に均等の数学的表現によって表わすことができる。例えば、前記二つの式は、加熱レートによって除すことにより、以下のように熱容量単位に書き直すことができる：

式 (6 9)

$$q_{ss}' = \left(q_s - q_r \cdot \frac{m_{ps} \cdot \frac{dT_{ps}}{d\tau}}{m_{pr} \cdot \frac{dT_{pr}}{d\tau}} + \frac{m_{ps}}{m_{pr}} \cdot m_{rs} \cdot c_{rs} \cdot \frac{dT_{ps}}{d\tau} \right) \cdot \frac{1}{\frac{dT_s}{d\tau}}$$

式 (7 0)

$$q_{ss}' = \left(q_s - q_r \cdot \frac{m_{ps} \cdot \frac{dT_{ps}}{d\tau}}{m_{pr} \cdot \frac{dT_{pr}}{d\tau}} \right) \cdot \frac{1}{\frac{dT_s}{d\tau}}$$

10

サンプル加熱レートが基準物加熱レートと異なっている場合、サンプル熱流から減じられた基準物熱流の割合は、サンプル皿加熱レートが基準物皿加熱レートよりも大きいか小さいかによって、大きくなり小さくなる。基準物熱流は、基準物皿熱流にすぎないので、本式は、サンプル皿加熱レートと基準物皿加熱レート間の差に相当する。例えば、DSCにおける融解中、基準物皿がプログラムされたレートで加熱されているにも拘わらず、サンプル皿加熱レートは、プログラムされたレートを下回る。従来のDSCにおいては、サンプル熱流から減じられる基準物熱流は、プログラムされたレートで皿を加熱するためのものであった。したがって、融解中、サンプル熱流から過度の熱が減じられてしまうとともに、熱流信号は微少である。ベースラインへの回帰中、サンプル皿は、基準物皿よりも早く熱せられてしまい、サンプル熱流から不十分な熱流が減じられる。この結果、熱流信号は、過大となる。

20

【 0 0 7 1 】

本来のサンプル熱流式を用いるには、サンプル皿温度および基準物皿温度が知られることが必要であり、これにより、これらの微分値(derivatives)が決定される。残念ながら、皿の温度を直接する術はない。しかし、以下の温度および熱流信号から皿の温度を算出することができる。

30

【 0 0 7 2 】

センサからサンプル皿および基準物皿へ流れる熱を求める式は、次の通りである：

式 (7 1)

$$q_s = \frac{T_s - T_{ps}}{R_{ps}} \quad q_r = \frac{T_r - T_{pr}}{R_{pr}}$$

40

保持皿の温度を求める式を解く。

【 0 0 7 3 】

式 (7 2)

$$T_{ps} = T_s - q_s \cdot R_{ps} \quad T_{pr} = T_r - q_r \cdot R_{pr}$$

これらの式を用いると、測定した信号から皿の温度およびサンプル熱流を算出することが可能となる。

50

【0074】

皿の熱抵抗 R_{ps} および R_{pr} は、皿の構造、DSC内で用いられるバージガスおよびDSCの温度によって決まる。従来、 R_{ps} および R_{pr} を決定するために、いくつかの技術が開発されており、当業者によく知られている。例えば、良くしられているものの一つに、金属融解の開始点(onset)の傾斜を測定する方法がある。

【0075】

R_{ps} および R_{pr} を決定する好ましい半経験的(semi-empirical)な方法に、サンプル皿とDSCセンサ間、および基準物皿とDSCセンサ間の熱交換をモデル化するモデル式を用いるものがある。二の名目的に平らな表面同士が接触するようになった場合、突出した部分の一部分だけが接触する(当該表面は完全に平らではない)ので、熱は、主に以下の三つのメカニズムによって起こる: 接触する二の表面の隆起を介した固体間の直接熱伝導(solid heat conduction)によるもの、表面間の隙間にある気体(interstitial gas)を介した対流または熱伝導によるもの、二の表面間の放熱によるもの。但し、熱流束が非常に高い場合および二の表面間に大きな温度差がある場合、すなわち、放熱が著しく大きい場合を除く。気体を介する熱交換は、主に熱伝導によって行われる。この場合、前記表面間の接触熱抵抗は、二の直列接続された固体の伝導体(各表面を表わす)との間に気体を介し、それらと並列方向に行われる熱伝導によってモデル化することができる。DSCの保持皿/センサの熱交換をモデル化するという仮定を用いることにより、DSC皿の接触抵抗を求めるモデル式は、次のようになる:

式(73)

10

$$R(T) = \frac{1}{\frac{\alpha_p \cdot k_p(T) \cdot \alpha_s \cdot k_s(T)}{\alpha_p \cdot k_p(T) + \alpha_s \cdot k_s(T)} + \alpha_g \cdot k_g(T)}$$

ここで、 $R(T)$ は、温度の関数である接触抵抗であり; $k_p(T)$ 、 $k_s(t)$ 、 $k_g(T)$ は、皿、センサおよび気体の熱伝導率であり; α_p 、 α_s 、 α_g は、皿、センサおよび気体の形態係数(geometric factor)である。かかる形態係数は、熱流に対して垂直な面積に対する熱伝導路長の比として考えることができる。なお、皿、センサおよび気体の熱伝導率は、既知のものである。

30

【0076】

前記形態係数は、以下のように、経験的に決定される。皿とサンプル間の接触抵抗は、ゼロに等しい平均加熱レートを用い、MDSCを使用することによって測定することが出来る。既知の熱容量のサンプルが皿内に載置され、DSCのサンプル位置におかれ、温度は、所定温度近傍において、固定振幅で正弦的(sinuosidally)に調節される。サンプル温度および皿の温度が同じであると仮定すると、皿およびサンプルの時定数を検出するために、DSCの二つの温度モデルを解くことが出来る。

【0077】

式(74)

40

$$\tau_s = \frac{-b_s \pm \sqrt{b_s^2 - 4b_s c_s}}{2a_s}$$

ここで:

式(75)

$$a_s = \overline{T}_s^2 \cdot (\omega^4 \cdot (C_s R_s)^2 + \omega^2) - \omega^2 \cdot \overline{T}_0^2$$

式(76)

$$b_s = 2\overline{T}_s^2 \cdot \omega^2 \cdot C_{ss} \cdot R_s$$

10

式(77)

$$c_s = \overline{T}_s^2 \cdot [1 + \omega^2 \cdot ((C_s R_s)^2 + (C_{ss} R_s)^2 + 2C_s C_{ss} R_s^2)] - \overline{T}_0^2$$

式(78)

$$R_{ps} = \frac{\tau_s}{C_{ss}}$$

20

であり、

ここで、その上にバーが付いている温度部分は、MDSC温度の簡略化(deconvolution)アルゴリズム(米国特許番号第5,224,775に記載されているように)により得られた変調温度振幅を意味し、 C_s は、サンプルおよび皿の熱容量を組み合わせたものであり、は、前記変調の角周波数(circular frequency)である。変調周期が充分長い(通常6秒以上である)場合、サンプル温度および基準物温度は同じであるみなしてもよい。DSCの基準物側に関して、同様の式をたてることができ、一の実験において二の接触抵抗を決定することができる。

【0078】

さまざまな不連続的な温度における接触抵抗を決定するこの方法を用いることにより、上述のモデル式を、形態係数 ρ 、 s 、 g を決定するためのデータに合わせることができる。異なるサンプルおよび保持皿を沢山用いることにより、かかる実験を繰り返すことができ、接触抵抗の統計上の平均値を算出することができる。

【0079】

本発明の方法は、熱流束DSCには適用できないことに注意すべきであり、通常、サンプル熱流と基準物熱流を別個独立に測定するDSCのみに適用可能である。ここで開示される装置の物理的な構成により、サンプル熱流と基準物熱流を別個独立に測定することが可能となり、本発明を適用するには、このような特徴(ここで開示されたものと全く同じ実施形態である必要はないが)を備えていることが条件とされる。

【0080】

[パワー補償DSCs]

図2aは、本発明のパワー補償を説明する実施形態におけるパワー補償DSCセルの断面図である。このDSCセルは、サンプルホルダーセンブリ201sおよび恒温容器203に内蔵された基準物ホルダーセンブリ201rを備えている。当該サンプルホルダーセンブリおよび基準物ホルダーセンブリは、全体として出来るだけ同じになるように作られている

40

50

。サンプルホルダ 201s は、測温体(temperature detector)202s および加熱素子(図2aにおいては図示せず)を内蔵する本体204s を有している。サンプル皿205s 内のサンプルは、蓋207s によって密閉されるサンプルホルダの中空部(cavity)206s 内に挿入される。サンプルホルダ204s の本体は、フランジ209s に接続する熱抵抗器208s によって支持されている。この熱抵抗器は、サンプルホルダと恒温容器間での熱交換のための主要な通路であり、これによりサンプルホルダは、適度なヒーター出力を与えるだけで、恒温容器よりも高い温度に熱せられる。当該熱抵抗器208s は、熱流の流れる方向に比べ、当該熱流に垂直な(normal)方向に小さい断面部を有する管状部材(tubular member)である。

【0081】

10

同様に、基準物ホルダ201r は、測温体(temperature detector)202r および加熱素子(図2においては図示せず)を内蔵する本体204r を有している。基準物皿205r は、蓋207r によって密閉される基準物ホルダ201r の中空部(cavity)206r 内に挿入される。基準物ホルダ204r の本体は、フランジ209r に接続する熱抵抗器8r によって支持されている。この熱抵抗器は、基準物ホルダ201r と恒温容器間での熱交換のための主要な通路であり、これにより基準物ホルダは、適度なヒーター出力を与えるだけで、恒温容器よりも高い温度に熱せられる。当該熱抵抗器は、熱流の流れる方向に比べ、当該熱流に垂直な(normal)方向に小さい断面部を有する管状部材(tubular member)である。基準物は、基準物ホルダ201r の中空部(cavity)206r 内に挿入される基準物皿205r 内に置くことも出来るが、通常は、基準物の載置を省略し、基準物ホルダ201r 内に空の基準物皿205r を載置する。

【0082】

20

恒温容器203 は、本体211 および、サンプルおよび基準物を載置するためにサンプルホルダおよび基準物ホルダへのアクセスを可能にする取り外し可能な蓋212 を備えている。サンプルホルダのフランジ209s は、恒温容器の本体211 に接続されており、サンプルホルダおよびサンプルからの熱が熱抵抗器208s を介して、恒温容器へと流れる。恒温容器203 の本体211 には、恒温温度(isothermal temperture)を測定する恒温容器測温体210 が組み込まれている。この温度とサンプルホルダの温度との差分が、 T_0 である。この恒温容器本体は、例えば、液体冷却材(liquid cryogen)、機械的冷却(mechanical refrigeration)、水冷または空冷といった、様々な方法で冷却される。恒温容器は、容器内の温度変化を最小化するために高熱伝導率物質から構成されており、通常は、アルミニウムである。

30

【0083】

本発明のこの実施形態では、サンプル温度測定値を唯一の絶対的な温度測定値として用いる。また、サンプルホルダと基準物ホルダ間の差分温度、サンプルホルダと恒温容器間の差分温度、およびサンプルに与えられるパワーと基準物に対するそれとの差分パワーも測定している。サンプルへのパワーと基準物に対するパワーとの差分パワーは、例えば、サンプルホルダに与えられるパワーと基準物ホルダへのパワーを別々に測定し、個々の測定値の差を得ることにより測定される。サンプルへのパワーおよび基準物に対するパワーは、様々な異なる方法、例えば、サンプルヒーターおよび基準物ヒーターに与えられる電圧および電流を測定する計器、により測定することができる。したがって、本実施形態は、パワー補償DSC熱流等式(power compensation DSC heat flow equation)に基づき、サンプルに与えられる差分熱流の計算に必要な数値を得るために、一の絶対的な温度測定値(サンプル温度)、二の差分温度測定値(サンプル/基準物 およびサンプル/容器)および差分パワー測定値(サンプル/基準物)の組み合わせを用いている:

40

式(79)

【数79】

$$q = \Delta p + \Delta T_0 \cdot \left(\frac{R_r - R_s}{R_r \cdot R_s} \right) - \frac{\Delta T}{R_r} + (C_r - C_s) \cdot \frac{dT_s}{d\tau} - C_r \cdot \frac{d\Delta T}{d\tau}$$

一の絶対的な温度測定値および二の差分温度測定値の別の組み合わせを、五つの項の熱流等式に用いることもできる、ということが理解されよう。また、他の構成を用いることにより、本発明を改良することも可能である。一の絶対的な温度測定値としては：サンプルホルダ温度、基準物ホルダ温度、および恒温容器温度：の三つの選択肢がある。当該選択肢のいずれか一つと、前記差分温度測定値の三つの選択肢のうちいずれか二つを組み合わせても同じ結果が得られる。したがって、好ましい実施形態において、サンプル温度Tsは、差分温度測定値To-TsおよびTs-Tr、To-TsおよびTo-Tr又は、Ts-TrおよびTo-Trとともに絶対的な温度測定値として用いることができる。基準物温度Trは、差分温度測定値Ts-TrおよびTo-Tr、To-TrおよびTo-Ts又は、Ts-TrおよびTo-Tsとともに絶対的な温度測定値として用いることができる。また、ベース温度Toは、差分温度測定値To-TsおよびTs-Tr、To-TsおよびTo-Tr又は、To-TrおよびTs-Trとともに絶対的な温度測定値として用いることができる。したがって、5項の熱流等式が適宜書き換えられるのであれば、同じ情報を導き出すことができる8つの構成が加わる。これら可能性のある9つ全部の構成は、本発明の範囲内である。

【0084】

10

[熱要素の決定方法]

前記5項のパワー補償DSC熱流等式を用いるためには、四つの熱要素、 C_s 、 C_r 、 R_s 、 R_r を決定しなければならない。これらの要素を決定すれば、DSCの熱流校正を行なうことができる。

【0085】

20

熱流の校正には、そこから前記四つの熱要素を算出することができる二つの実験が必要とされる。第一の実験は、空のDSCセルを用いて行なわれる。DSCプログラムは、所望の校正範囲の最低温度より低い恒温域(isothermal temperature segment)で始まり、次に、一定の加熱レートでの温度傾斜が続き、最後に、所望の校正範囲の最高温度より高い恒温域で終了する。前記加熱レートは、次の実験で用いられる加熱レートと同じでなければならない。第二の校正実験は、例えば、サンプルおよび基準物ホルダ内に装着したサファイアの試料を用いて行われる。当該温度範囲内で遷移せず、既知の温度特性を有するものであれば、サファイアの代わりに他の物質を用いることも出来る。第二実験には、第一の(空のDSC)実験で使用されたものと同じ熱プログラムが用いられる。

【0086】

30

パワー補償差分走査熱量計のサンプル側の熱平衡式は、以下の通りである：

式(80)

$$q_s = \frac{T_0 - T_s}{R_s} + p_s - C_s \cdot \frac{dT_s}{d\tau}$$

40

基準物側において、熱平衡式は、以下の通りである：

式(81)

$$q_r = \frac{T_0 - T_r}{R_r} + p_r - C_r \cdot \frac{dT_r}{d\tau}$$

50

まず、サンプル側の熱平衡式について、空の状態でのDSC実験中の熱流を0に設定すると

、熱平衡式は、以下の通りとなる：

式 (8 2)

$$\frac{\Delta T_{01}}{R_s} + p_{s1} - C_s \cdot \frac{dT_{s1}}{d\tau} = 0$$

下付きの数字の 1 は、第一の校正実験であることを表わし、サファイア試料を用いる第二の校正実験において、サンプル熱流は、以下と同じに設定される：

式 (8 3)

10

$$q_{s2} = m_{s2} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau}$$

ここで、 m_{s2} は、サファイア試料の質量であり、 C_{sapph} は、サファイアの既知の熱容であり、下付きの数字の 2 は、第二の校正実験であることを表わしている。第二の校正実験用の熱平衡式は、以下のようになる：

式 (8 4)

20

$$\frac{\Delta T_{02}}{R_s} + p_{s2} - C_s \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau} = m_{s2} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau}$$

C_s および R_s について、これらの式を解くと、以下の通りである：

式 (8 5)

$$C_s = \frac{\Delta T_{01} \cdot \left(m_{s2} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau} - p_{s2} \right) + \Delta T_{02} \cdot p_{s1}}{\Delta T_{02} \cdot \frac{dT_{s1}}{d\tau} - \Delta T_{01} \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau}}$$

30

式 (8 6)

$$R_s = \frac{\Delta T_{02} \cdot \frac{dT_{s1}}{d\tau} - \Delta T_{01} \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau}}{\frac{dT_{s1}}{d\tau} \cdot \left(m_{s2} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau} - p_{s2} \right) + \frac{dT_{s2}}{d\tau} \cdot p_{s1}}$$

40

同様に、空の状態における校正用および基準物側で行われるサファイアを用いた校正用の熱平衡式は、以下の通りである：

式 (8 7)

$$\frac{T_{01} - T_{r1}}{R_r} + p_{r1} - C_r \cdot \frac{dT_{r1}}{d\tau} = 0$$

式 (8 8)

50

$$\frac{T_{02} - T_{r2}}{R_r} + p_{r2} - C_r \cdot \frac{dT_{r2}}{d\tau} = m_{r2} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{r2}}{d\tau}$$

基準物温度 T_r は、直接測定されたものではない。次式で求められる T_r および T_0 を代入する：

式 (8 9)

$$T_r = T_s - \Delta T$$

10

式 (9 0)

$$\Delta T_0 = T_0 - T_s$$

20

その結果、熱平衡式は、以下の通りとなる：

式 (9 1)

$$\frac{\Delta T_{01} + \Delta T_1}{R_r} + p_{r1} - C_r \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_1}{d\tau} \right) = 0$$

式 (9 2)

$$\frac{\Delta T_{02} + \Delta T_2}{R_r} + p_{r2} - C_r \cdot \left(\frac{dT_{s2}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_2}{d\tau} \right) = m_{r2} \cdot C_{sapph} \cdot \left(\frac{dT_{s2}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_2}{d\tau} \right)$$

30

上式を同時に解くと以下のようになる：

式 (9 3)

$$C_r = \frac{(\Delta T_{01} + \Delta T_1) \cdot \left[m_{r2} \cdot C_{sapph} \cdot \left(\frac{dT_{s2}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_2}{d\tau} \right) - p_{r2} \right] + (\Delta T_{02} + \Delta T_2) \cdot p_{r1}}{(\Delta T_{01} + \Delta T_1) \cdot \left(\frac{d\Delta T_2}{d\tau} - \frac{dT_{s2}}{d\tau} \right) + (\Delta T_{02} + \Delta T_2) \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_1}{d\tau} \right)}$$

40

式 (9 4)

$$R_r = \frac{(\Delta T_{01} + \Delta T_1) \cdot \left(\frac{dT_{s2}}{d\tau} - \frac{dT_{s1}}{d\tau} \right) + (\Delta T_{02} + \Delta T_2) \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{dT_{s2}}{d\tau} \right)}{\left[m_{r2} \cdot C_{sapph} \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{dT_{s2}}{d\tau} \right) - p_{r2} \right] \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{dT_{s2}}{d\tau} \right) - p_{r1} \cdot \left(\frac{dT_{s2}}{d\tau} - \frac{dT_{s1}}{d\tau} \right)}$$

他の実施形態においては、いずれの校正実験にも試料を含めるようにしてもよい。当該二つの校正実験における試料は、その質量が互いに著しく異なっているものでなければならない。例えば、もし、第一の実験用のサンプル（基準物）試料の質量が、第二の実験用のサンプル（基準物）試料の質量の二倍であったなら、これらのサンプル（基準物）試料の質量は、著しく異なるとされるが、5%の違いしかない場合には、著しく異なるとはされない。本実施形態において、サンプル側における第一の実験用の熱平衡式は、以下のようになる：

式 (95)

$$\frac{\Delta T_{01}}{R_s} + p_{s1} - C_s \cdot \frac{dT_{s1}}{d\tau} = m_{s1} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{s1}}{d\tau}$$

10

また、基準物側における第一の実験用の熱平衡式は、以下のようになる：

式 (96)

$$\frac{\Delta T_{01} + \Delta T_1}{R_r} + p_{r1} - C_r \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{dT_{s2}}{d\tau} \right) = m_{r1} \cdot C_{sapph} \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{dT_{s2}}{d\tau} \right)$$

20

この式を上記のように同時に解くと、以下のようなになる：

式 (97)

$$C_s = \frac{\Delta T_{01} \cdot \left(m_{s2} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau} - p_{s2} \right) + \Delta T_{02} \cdot \left(p_{s1} - m_{s1} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{s1}}{d\tau} \right)}{\Delta T_{02} \cdot \frac{dT_{s1}}{d\tau} - \Delta T_{01} \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau}}$$

30

式 (98)

$$R_s = \frac{\Delta T_{02} \cdot \frac{dT_{s1}}{d\tau} - \Delta T_{01} \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau}}{\frac{dT_{s1}}{d\tau} \cdot \left(m_{s2} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{s2}}{d\tau} - p_{s2} \right) + \frac{dT_{s2}}{d\tau} \cdot \left(p_{s1} - m_{s1} \cdot C_{sapph} \cdot \frac{dT_{s1}}{d\tau} \right)}$$

40

式 (99)

$$C_r = \frac{(\Delta T_{01} + \Delta T_1) \cdot \left[m_{r2} \cdot C_{sapph} \cdot \left(\frac{dT_{s2}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_2}{d\tau} \right) - p_{r2} \right] + (\Delta T_{02} + \Delta T_2) \cdot \left[p_{r1} - m_{r1} \cdot C_{sapph} \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_1}{d\tau} \right) \right]}{(\Delta T_{01} + \Delta T_1) \cdot \left(\frac{dT_{s2}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_2}{d\tau} \right) + (\Delta T_{02} + \Delta T_2) \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_1}{d\tau} \right)}$$

式 (1 0 0)

$$R_r = \frac{(\Delta T_{01} + \Delta T_1) \cdot \left(\frac{d\Delta T_2}{d\tau} - \frac{dT_{s2}}{d\tau} \right) + (\Delta T_{02} + \Delta T_2) \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_1}{d\tau} \right)}{\left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_1}{d\tau} \right) \cdot \left[m_{r2} \cdot C_{sapph} \cdot \left(\frac{dT_{s2}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_2}{d\tau} \right) - p_{r2} \right] + \left(\frac{dT_{s2}}{d\tau} + \frac{d\Delta T_2}{d\tau} \right) \cdot \left[p_{r1} - m_{r1} \cdot C_{sapph} \cdot \left(\frac{dT_{s1}}{d\tau} - \frac{d\Delta T_1}{d\tau} \right) \right]} \quad 10$$

熱容量および熱抵抗は、DSC実験中のサンプル熱流を算出するために用いられる。これらは、中間値用の適切な補完(suitable interpolation)を伴ったテーブル形式のデータとして用いられるか、数式、すなわち、多項式(polynomial)が適用される。いずれの場合も、熱容量および熱抵抗は、温度関数として用いなければならない。なお、サファイア試料の質量は、25mgから125mgの範囲であり、通常の質量は、75mgから100mgの範囲である。

【 0 0 8 7 】

サンプルに与えられるパワー P_s および基準物に与えられるパワー P_r は、校正ステップ中、別々に測定される。パワー P_s からパワー P_r を差し引くことにより差分パワーが求められる。
20

【 0 0 8 8 】

[改良された計算方法]

上述のパワー補償DSCは、図2に示すサンプルホルダおよび基準物ホルダのそれぞれの熱抵抗および熱容量を用いることによりモデル化することのできる独立したサンプルホルダおよび基準物ホルダを備えている。熱抵抗素子および熱容量素子は、センサを理想化したものであり、センサの熱動作を簡単な数式により表わすことを可能にする。 R_s および R_r は、熱抵抗であり、 C_s および C_r は、サンプルホルダおよび基準物ホルダの熱容量を表わしている。 T_0 、 T_s および T_r は、恒温容器の温度、サンプルホルダの温度および基準物ホルダの温度である。サンプルホルダに与えられる加熱パワーは P_s であり、平均加熱パワーに差分パワーを加えたものから構成される。基準物ホルダに与えられる加熱パワーは P_r であり、平均加熱パワーから差分パワーを減じたものから構成される。サンプルおよびその保持皿に与えられる熱流は q_s および q_r として表わされる。
30

【 0 0 8 9 】

サンプルおよび基準物について熱平衡を実行することにより、以下の熱流差分式が得られる、

式 (1 0 1)

$$q_s = \frac{T_0 - T_s}{R_s} + p_s - C_s \cdot \frac{dT_s}{d\tau} \quad q_r = \frac{T_0 - T_r}{R_r} + p_r - C_r \cdot \frac{dT_r}{d\tau} \quad 40$$

上述で説明した本発明および前記'949出願においては、センサベースの温度 T_0 、恒温容器の温度とサンプルホルダ温度との差、およびサンプルホルダ温度と基準物ホルダ温度の差が測定される。これらの差分温度は次のように定義される：

式 (1 0 2)

$$\Delta T = T_s - T_r \quad \Delta T_0 = T_0 - T_s$$

これを上記の熱平衡式に代入すると、次式が得られる、
式(103)

$$q_s = \frac{\Delta T_0}{R_s} + p_s - C_s \cdot \frac{dT_s}{d\tau} \quad \text{and} \quad q_r = \frac{\Delta T_0 + \Delta T}{R_r} + p_r - C_r \cdot \left(\frac{dT_s}{d\tau} - \frac{d\Delta T}{d\tau} \right)$$

サンプル温度は、 T_0 の定義から得られる、
式(104)

$$T_s = T_0 - \Delta T_0$$

温度の関数としてのセンサの熱抵抗および熱容量は、上記で開示された校正方法および
949出願の校正方法を用いることにより得られる。校正から得られた熱抵抗および熱容
量を、サンプルホルダパワーおよび基準物オルダパワー、DSC実験中に測定された温度
および差分温度とともに用いることにより、サンプル熱流 q_s および基準物熱流 q_r を求める
ことが可能となる。サンプル熱流および基準物熱流の差は、所望の結果となる：

式(105)

10

20

$$q = q_s - q_r$$

上述のように、サンプル熱流および基準物熱流は、サンプルおよび基準物に与えられる熱
流だけでなく、それらの保持皿への熱流も含んでいる。

【0090】

式(106)

30

$$q_s = q_{ss} + q_{ps} \quad q_r = q_{rs} + q_{pr}$$

ここで、 q_{ss} は、サンプル熱流であり、 q_{ps} は、サンプル皿熱流であり、 q_{rs} は、基準物熱
流であり、 q_{pr} は、基準物皿熱流である。保持皿および基準物は、遷移しないので、これ
らの熱流は、それら自身の比熱によって定まる検出可能な熱(sensible heat)に過ぎない
：

式(107)

$$q_{ps} = m_{ps} \cdot c_p \cdot \frac{dT_{ps}}{d\tau} \quad q_r = m_{pr} \cdot c_p \cdot \frac{dT_{pr}}{d\tau} + m_{rs} \cdot c_{rs} \cdot \frac{dT_{pr}}{d\tau}$$

40

ここで、 m_{ps} および m_{pr} は、サンプル皿および基準物皿の質量であり、 c_p は、皿材の比熱
であり、 m_{rs} は、基準物の質量であり、 c_{rs} は、基準物材の比熱である。サンプル皿
温度は、 T_{ps} であり、基準物皿温度は、 T_{pr} である。基準物材は、遷移せず、基準物皿と同
じレートで熱くなるものと仮定する。

【0091】

サンプル皿熱流を代入し、サンプル熱流について、その式を解くと以下の通りである：
式(108)

$$q_{ss} = q_s - m_{ps} \cdot c_p \cdot \frac{dT_{ps}}{d\tau}$$

基準物熱流式を皿の比熱について解き、当該比熱をサンプル熱流式に代入すると、以下の通りである：

式(109)

$$q_{ss} = q_s - q_r \cdot \frac{m_{ps}}{m_{pr}} \cdot \frac{\frac{dT_{ps}}{d\tau}}{\frac{dT_{pr}}{d\tau}} + \frac{m_{ps}}{m_{pr}} \cdot m_{rs} \cdot c_{rs} \cdot \frac{dT_{ps}}{d\tau}$$
10

この式により、実際のサンプル熱流、すなわち、サンプル皿熱流、基準物皿熱流および基準物に与えられる熱流に相当する。右辺の第二項は、サンプル皿および基準物皿の質量の割合およびサンプル皿および基準物皿の加熱レートと基準物熱流を乗じたものと見られる。これは、遷移熱流を考慮すると、サンプル皿は、遷移中、基準物皿とは異なるレートで加熱されるという事実に基づく。第三項は、基準物材に与えられる熱流に相当する。ほとんどの場合、基準物皿は、空であり、サンプル熱流式は次のようになる：

式(110)

$$q_{ss} = q_s - q_r \cdot \frac{m_{ps} \cdot \frac{dT_{ps}}{d\tau}}{m_{pr} \cdot \frac{dT_{pr}}{d\tau}}$$

これらのいずれの式も、異なる学術用語(nomenclature)、異なる単位、又は形式的には異なるが熱力学的に均等の数学的表現によって表わすことができる。

【0092】

サンプル加熱レートが基準物加熱レートと異なっている場合、サンプル熱流から減じられた基準物熱流の割合は、サンプル皿加熱レートが基準物皿加熱レートよりも大きいか小さいかによって、大きくなり小さくなる。基準物熱流は、基準物皿熱流にすぎないので、本式は、サンプル皿加熱レートと基準物皿加熱レート間の差に相当する。例えば、DSCにおける融解中、基準物皿がプログラムされたレートで加熱されているにも拘わらず、サンプル皿加熱レートは、プログラムされたレートを下回る。従来のDSCにおいては、サンプル熱流から減じられる基準物熱流は、プログラムされたレートで皿を加熱するためのものであった。したがって、融解中、サンプル熱流から過度の熱が減じられてしまうとともに、熱流信号は微少である。ベースラインへの回帰中、サンプル皿は、基準物皿よりも早く熱せられてしまい、サンプル熱流から不十分な熱流が減じられ、この結果、熱流信号は、過大となる。

【0093】

本来のサンプル熱流式を用いるには、サンプル皿温度および基準物皿温度が知られることが必要であり、これにより、これらの微分値(derivatives)が決定される。残念ながら、皿の温度を直接する術はない。以下の温度および熱流信号から皿の温度を算出することができる。

【0094】

サンプルホルダおよび基準物ホルダからサンプル皿および基準物皿へ流れる熱を求める式は、次の通りである：

10

20

20

30

40

50

式(111)

$$q_s = \frac{T_s - T_{ps}}{R_{ps}} \quad q_r = \frac{T_r - T_{pr}}{R_{pr}}$$

皿の温度を求める式を解く:

式(112)

$$T_{ps} = T_s - q_s \cdot R_{ps} \quad T_{pr} = T_r - q_r \cdot R_{pr}$$

10

これらの式を用いると、測定した信号から皿の温度およびサンプル熱流を得られる。熱流束熱量計に関し、これらの要素を求めるための上述した半経験的(semi-empirical)な方法を用いると、 R_{ps} および R_{pr} を決定することが可能となる。[実験結果]

図3は、本発明の改良された計算方法を、熱流束DSC内に流れるDSC熱流の計算に適用した場合であって、4.92mgのインジウム試料が毎分10 の割合で溶解される状態を横軸に時間を取りて示した図である。従来のDSCによる結果を示す曲線を301とし、改良された計算方法を用いていない本発明の結果を曲線302とし、改良された計算方法を用いた本発明の方法による結果を曲線303とする。改良された計算方法を用いて算出された融解インジウムの開始点304は、グラフの左側から始まって他のものよりも早めに起こり、しかも改良された計算方法を用いていない本発明の点305または従来のDSCを用いた場合の点306より変化が急である。融解中、改良された計算方法を用いた熱流信号307は、改良された計算方法を用いていない本発明により得られた熱流信号308よりもかなり大きく、また、従来のDSCを用いて得られた熱流信号309よりも明らかに大きい。融解は、融解のための潜熱が試料によって吸収されていた場合、熱流信号がピークになった時点で完了する。

【0095】

改良された計算方法310を用いて算出された熱流は、他より高い位置にあり、そのピークは、改良された計算方法を用いていない本発明による熱流311よりも高く、かつ、若干早く、従来のDSCを用いて得られた熱流312よりもかなり高く、しかも、さらに早い。サンプル熱流は、ピークの直後に急激に減少して、サンプルの比熱に対応する遷移直前の値に戻る。改良された計算方法を用いていない本発明を用いた融解後の熱流信号314は、ゆっくりとしており、従来のDSCの融解後の熱流信号315はさらにゆっくりとしているが、本発明の改良された計算方法を用いて算出された融解後の熱流信号313の減衰速度は、非常に早い。開始点304、融解307、ピーク熱流310および融解後減衰313を備える改良された計算方法を用いて算出された完全に融解したインジウムの熱流信号303は、改良された計算方法を用いていない本発明を用いた測定値(曲線302として示した)又は従来のDSCによる測定値(曲線301として示した)よりも精度の高い測定値である。

【0096】

[変調差分走査熱量法]

上述のように、本発明の装置は、 T (センサのサンプル位置の温度と基準物位置の温度間の差)および T_b (センサのサンプル位置の温度とベースの温度間の差)、の二の温度差分信号を測定する。MDS実験を実行するには、差分走査熱量計内のDESセルの温度を、直線傾斜(一定の加熱レート又は一定の冷却レートであることを特徴とする)に重ね合わせられる周期的変調機能(periodic modulation function)(例えば、正弦波、三角波、鋸歯、矩形波、またはこれらいずれかの組み合わせ)を有することを特徴とする温度プログラムに基づいて変化させる。

【0097】

20

30

40

50

差分走査熱量計実験のほとんどは、サンプル皿内にサンプルを置くとともに、基準物皿が空の状態で実行されるが、いくつかの場合、基準物皿に実際に基準物を置いて実行しても良い。以下の式は、基準物皿に基準物が置かれている場合および基準物皿が空の場合の両方をカバーするものとして理解しなければならない。

【0098】

サンプル熱流信号および基準物熱流信号は、以下の式によって得られる：

式(113)

$$q_s = \frac{\Delta T_0}{R_s} - C_s \cdot \frac{dT_s}{d\tau} \quad q_r = \frac{\Delta T_0 + \Delta T}{R_r} - C_r \cdot \left(\frac{dT_s}{d\tau} - \frac{d\Delta T}{d\tau} \right) \quad 10$$

ここで、センサの熱抵抗および熱容量 R_s 、 R_r 、 C_s および C_r は、上記のように決定される。

【0099】

サンプル皿温度 T_{ps} および基準物皿 T_{pr} は、以下の通りである：

式(114)

$$T_{ps} = T_s - q_s \cdot R_{ps} \quad T_{pr} = T_r - q_r \cdot R_{pr}.$$

20

サンプル熱流および基準物熱流ならびにサンプル温度および基準物温度、サンプル皿の温度および基準物皿は、米国特許番号第5,224,775 ("775特許")に説明されたアルゴリズムを用い、それぞれ独立して簡略化される。

【0100】

サンプルおよび基準物の見かけ上の(apparent)熱容量(これらの項は、サンプル及び/または基準物の熱容量と同様に保持皿の熱容量を含むので、見かけ上である)は、以下を用いて算出される：

式(115)

$$C_{sa} = \frac{\tilde{q}_s}{\omega \cdot \tilde{T}_{ps}} \quad C_{ra} = \frac{\tilde{q}_r}{\omega \cdot \tilde{T}_{pr}} \quad 30$$

前記～は、'775特許に開示されたMDS-C簡略化アルゴリズムを用いて算出された熱流の振幅または温度振幅であり、～は、変調(変調周期で割った2)の周期周波数(cyclic frequency)である。

【0101】

測定された非反転サンプル熱流および非反転基準物熱流は、以下の式により算出される：

式(116)

40

【数116】

$$q_{sn} = \overline{\bar{q}_s} - C_{sa} \cdot \frac{d\overline{T_{ps}}}{d\tau} \quad q_{rn} = \overline{\bar{q}_r} - C_{ra} \cdot \frac{d\overline{T_{pr}}}{d\tau}$$

ここで、バーが付いた値は、'775特許に説明されているように、一周期にわたり平均化される。

50

【 0 1 0 2 】

差分反転熱容量は、以下の式から算出される：

式 (1 1 7)

$$C_{prev} = C_{sa} - \frac{m_{ps}}{m_{pr}} \cdot C_{ra}$$

10

差分反転熱流、差分非反転熱流および差分総熱流は、以下の式から算出される：

式 (1 1 8)

$$q_{rev} = C_{prev} \cdot \frac{d\overline{T}_{ps}}{d\tau}$$

20

式 (1 1 9)

$$q_{non} = q_{sn} - q_{rn}$$

30

式 (1 2 0)

$$q_{tot} = q_{rev} + q_{non}$$

40

また、差分非反転熱容量は、以下の式から算出される：

式 (1 2 1)

$$C_{pnon} = \frac{q_{non}}{\frac{dT_{ps}}{d\tau}}$$

10

さらに、差分総熱容量は、以下の式から算出される：

式(122)

$$C_p = C_{prev} + C_{pnon}$$

図5aは、0.005ジュール/の熱容量を有するサンプルを'949出願のDSCを用いて、MDSC法によって測定した場合の熱容量の数値上のシュミレーション結果を示す。真の熱容量を、本発明を使わないMDSC法、および本発明の方法、を用いたモデル温度の振幅および熱流振幅から算出された値で割ることによって熱容量の校正係数が求められる。本発明を用いずに得られた結果は、現在のMDSCと表示され、本発明の方法を用いたものは、新たなMDSCと表示される。この二つを比較すると、現在のMDSCの結果は、図4の曲線と同様に、周期が短くなると非常に大きくなるCpの校正係数を示しているが、本発明を用いて得られた新たなMDSC曲線は、ほぼ1.0の校正係数をもたらし、当該校正係数は、変調周期が変わってもほぼ一定である。

20

【0103】

数値上のシュミレーション結果は、実際の実験によって確認される。図5bは、'775特許の装置用の周期の間測定された熱容量校正係数の依存性（丸のついた曲線であって、2920MDSCと表示されている）と、本発明にかかる測定された校正係数の依存性（三角の付いた曲線であって、TzeroMDSCと表示されている）との比較を示している。

30

【0104】

中村等に対する米国特許番号第5、599、104（'104特許）は、別々のサンプル熱流信号および基準物熱流信号をも用いるMDSC実験による熱流算出方法を開示している。熱容量を求める式は。以下の通りである：

式(123)

$$\Delta C_p = \frac{q_s - q_r}{\omega \cdot T},$$

40

ここで、サンプル熱流信号および基準物熱流信号は、DSCのサンプル側および基準物側のそれぞれにおける二の差分温度を測定することにより得られる。以下の式により熱流が算出される：

式(124)

$$q_s = \frac{\Delta T_s}{R} \quad q_r = \frac{\Delta T_r}{R}$$

DSCセンサは、完全に平衡し、センサ内での熱の蓄積は無視されるものと考えられる。

【0105】

'104特許の発明者は、これらが異なる振幅および位相を有することに気付いていたので、サンプル熱流と基準物熱流を分離する必要があることをはっきりと認識していた。しかし、彼らは、サンプル温度および基準物温度が異なる振幅および位相を有することを明らかに見落としていた。また、用いられる温度T_sは、DSCサンプルセンサの温度である。この結果、この方法を用いて求められるサンプル熱容量は、米国特許番号第5,224,775に開示された方法のように、変調周期に強く依存する大きな値の熱容量校正係数も必要とする。10

【0106】

本発明の実施形態の前述の開示は、説明の目的で行われているに過ぎず、発明内容を網羅するものでも、開示と同様の形式に発明を限定するものではない。上記説明に基づいて、開示された実施形態の変更および改良を行い得ることは当業者にとって自明のことである。本発明の範囲は、添付された特許請求の範囲および、その均等物のみによって定められる。20

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、熱流束差分走査熱量計の熱ネットワークモデルである。

【図1a】図1aは、本発明の一実施形態の熱流束DSCセンサの略図である。

【図1b】図1bは、図1aに示すセンサの実施形態の断面図である。

【図1c】図1cは、図1aおよび図1bに示す熱電対が、本発明においてどのように絶対的温度および差分温度を測定するために用いられているかを示す接続図である。

【図1d】図1dは、本発明の好ましい実施形態のためのDSCセルアセンブリの断面図である

【図2】図2は、パワー補償差分走査熱量計の熱ネットワークモデルである。

【図2a】図2aは、本発明の一実施形態のパワー補償DSCの略図である。

【図3】図3は、以下で説明する本発明にかかる改良された計算を用いて得られた熱流(曲線3)と、従来のDSCsを用いて得られた熱流(曲線1)と、および前記改良された計算を用いずに本発明を用いて得られた熱流(曲線2)との比較を示すグラフである。30

【図4】図4は、本発明を用いない場合の校正係数の周期依存性を示す数値上のシミュレーションである。

【図5a】

【図5b】図5aおよび図5bは、数値上のシミュレーションおよび実際の実験結果をそれぞれ示しており、本発明を用いずにMDSC法を実行するため要求される校正係数(丸)と本発明を用いた校正係数(三角)を比較するものである。

【図1】

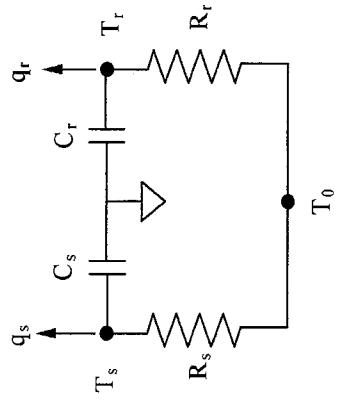


Figure 1

【図1a】

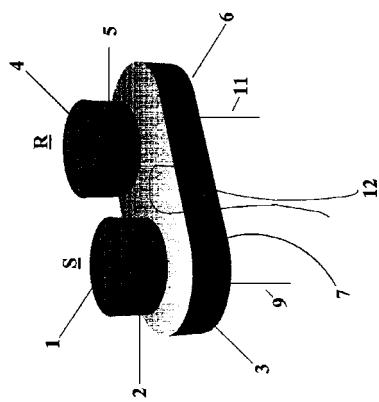


Figure 1a

【図1b】

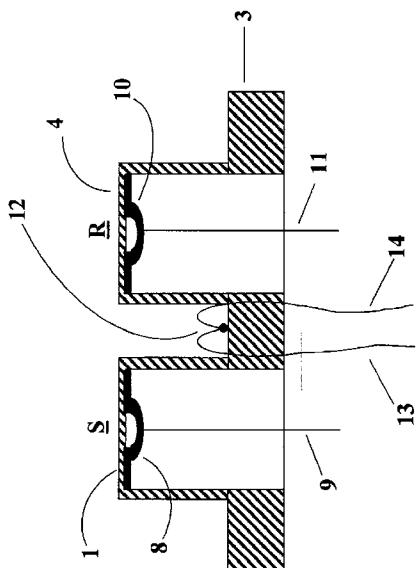


Figure 1b

【図1c】

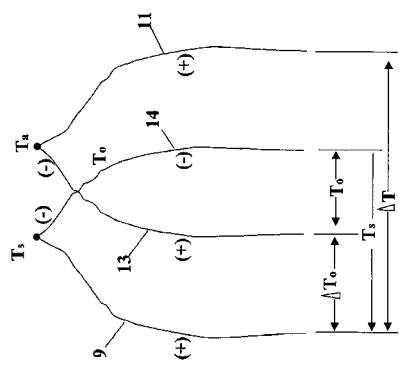


Figure 1c

【図 1 d】

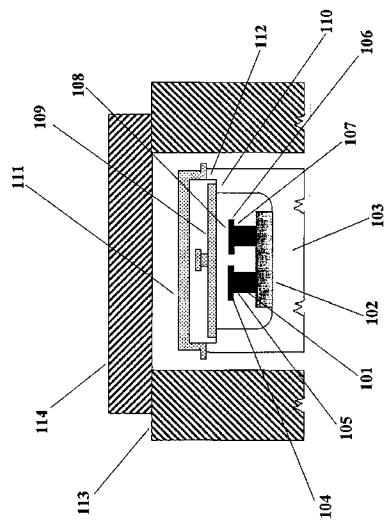


Figure 1d

【 図 2 】

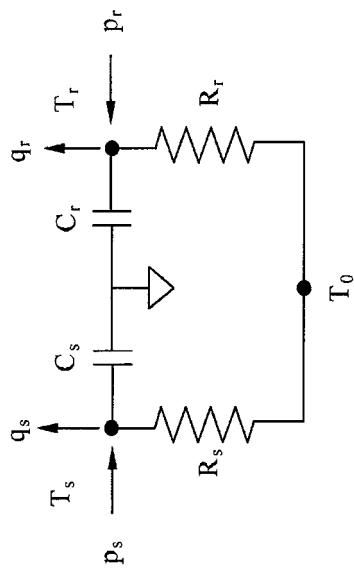


Figure 2

【図2a】

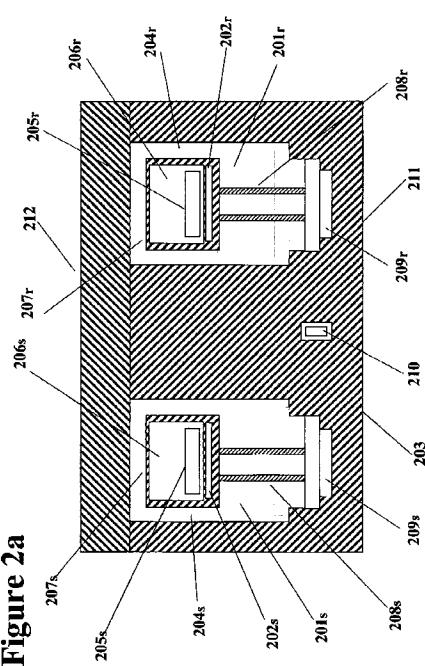


Figure 2a

【 図 3 】

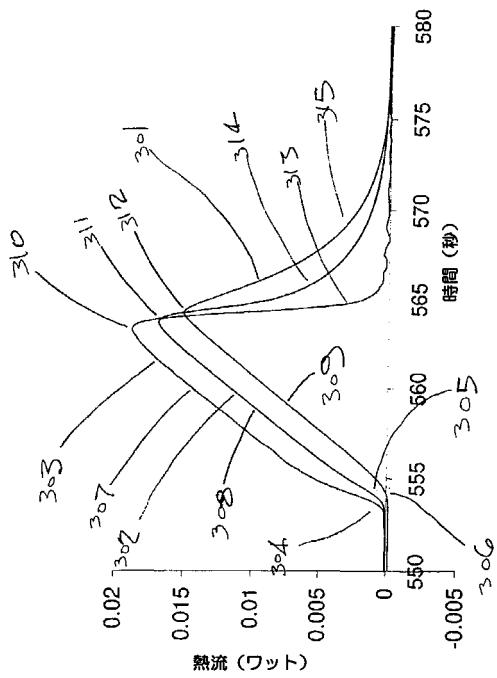


FIG.3

【図4】

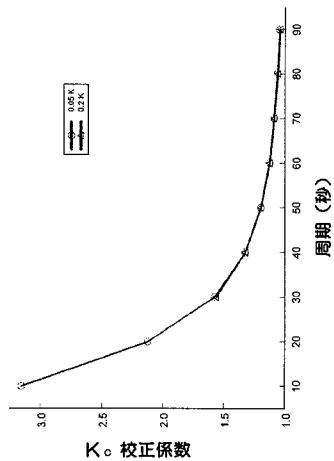


Figure 4

【図5 a】

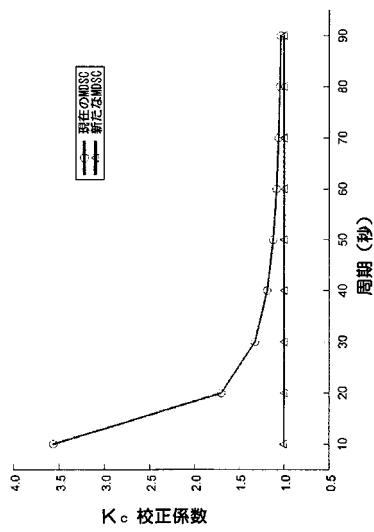


Figure 5a

【図5 b】

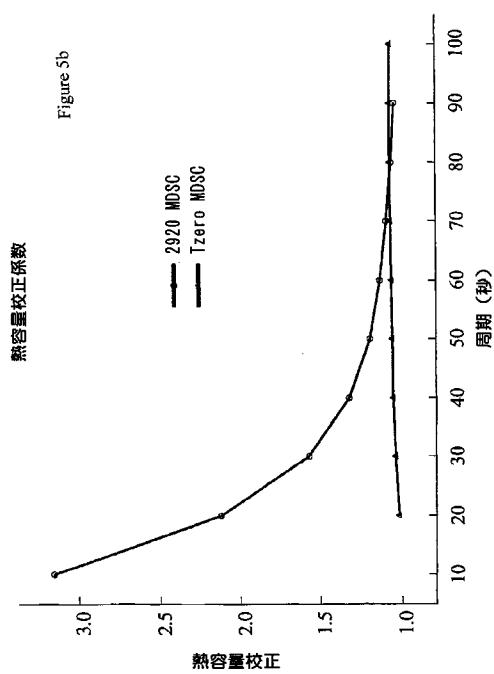


Figure 5b

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 09/769313

(32) 優先日 平成13年1月26日(2001.1.26)

(33) 優先権主張国 米国(US)

(74) 代理人 100101546

弁理士 眞島 宏明

(72) 発明者 ロバート エル・ダンレイ

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08107, コリングスウッド, ハリソン アヴェニュー
450

審査官 福田 裕司

(56) 参考文献 特開平07-181154 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 25/00 ~ 25/72

JSTPlus(JDream2)