

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4819829号
(P4819829)

(45) 発行日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(24) 登録日 平成23年9月9日(2011.9.9)

(51) Int.Cl.

F I

G O 1 N 25/20 (2006.01)

G O 1 N 25/20

C

請求項の数 36 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-549797 (P2007-549797)	(73) 特許権者	599082218
(86) (22) 出願日	平成17年1月4日(2005.1.4)		メトラートレド アクチエンゲゼルシャ フト
(65) 公表番号	特表2008-527335 (P2008-527335A)		スイス国、8606 グライフェンゼー、 イム・ラングアッハー 44
(43) 公表日	平成20年7月24日(2008.7.24)		Im Langacher, 8606 Greifensee, Switzer land
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/000027	(74) 代理人	110000556
(87) 国際公開番号	W02006/072261		特許業務法人 有古特許事務所
(87) 国際公開日	平成18年7月13日(2006.7.13)	(72) 発明者	ヒューター, トーマス
審査請求日	平成19年12月20日(2007.12.20)		スイス シーエイチ-5443 ニーダー ローアルドルフ レプハルデンヴェグ 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 物質を分析するための方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

観察可能な応答を生成する動的な励起に物質が晒され、該物質の特徴的な量が前記励起と前記応答の間の相関に基づいて決定され、前記励起と前記応答との間の相関関係がパラメトリックモデルにより表現され、該パラメトリックモデルに対して、有限個の数の未指定のパラメータを有している特定モデル構造体が前もってセットされており、前記モデルの前記パラメータが、時間領域において、前記励起の値およびそれに付随する前記応答の測定値から計算される物質を分析するための方法において、

伝達関数が、周波数範囲において、このように計算された前記パラメータから直接的に決定され、前記特徴的な量が前記伝達関数から直接的に計算されることを特徴とする方法

10

【請求項 2】

前記伝達関数の量の値が、特徴的な量として、前記周波数の少なくとも1つの値に対して計算されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記伝達関数の量の値が、特徴的な量として、前記周波数の零の値に対して計算されることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項 4】

前記伝達関数の値の位相角が、特徴的な量として、前記周波数の少なくとも1つの値に対して計算されることを特徴とする請求項1記載の方法。

20

【請求項 5】

前記モデルの前記パラメータの決定のために、前記励起およびそれに関連する前記応答の測定値である、等しい期間を有した時系列値が用いられ、前記伝達関数の z 変換値が、これらのパラメータから計算されて、前記周波数範囲内において、 z の純粋な虚数値に対する前記伝達関数として用いられることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記励起と前記応答との間の相関が差分式で表現され、等しい期間を有している n_b 個の数の前記励起の値 $u_{k-1}, \dots, u_{k-n_b}$ およびそれに関連する n_a 個の数の前記応答の値 $y_{k-1}, \dots, y_{k-n_a}$ が、それぞれ対応する数の係数 a_1, \dots, a_{n_a} により乗算され、これらの係数 a_1, \dots, a_{n_a} 、 b_1, \dots, b_{n_b} が前記モデルの前記パラメータを表わしていることを特徴とする請求項 5 記載の方法。

10

【請求項 7】

前記差分式の解を多項式の係数に基づいて求めるために、十分な数の励起の時系列値およびそれらの応答の測定値が前記差分式に代入されることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記パラメータが、該パラメータの決定の役に立つ少なくとも前記励起の前記時系列値を含む期間において時間に対して一定であるとセットされることを特徴とする請求項 5 乃至 7 のうちのいずれかに記載の方法。

20

【請求項 9】

期間が異なる場合、各期間内において選択される時系列を用いて、前記パラメータが別々に決定されることを特徴とする請求項 5 乃至 8 のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記モデルが、時間に対して不変でありかつ線形性を有しているものとしてセットされることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

数学的な項が、前記時間に対して不変でありかつ線形性を有している部分に追加され、前記数学的な項が、前記応答のうちの非線形性を有している部分を考慮に入れる働きをすることを特徴とする請求項 10 記載の方法。

30

【請求項 12】

前記解に生じる式誤差が最小限に抑えられることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 13】

前記物質分析法が熱分析法であることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

前記励起が、可変温度に対応する励起量を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 13 のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

前記励起が、可変出力に対応する励起量を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 13 のうちのいずれかに記載の方法。

40

【請求項 16】

前記励起が、可変圧力に対応する励起量を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 13 のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

前記励起が、可変放射に対応する励起量を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 13 のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

前記励起が、可変張力または可変膨張に対応する励起量を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 13 のうちのいずれかに記載の方法。

50

【請求項 19】

前記励起が、可変ガス雰囲気に対応する励起量を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 13 のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項 20】

前記励起が、可変磁界に対応する励起量を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 13 のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項 21】

前記応答が、動的熱分析法の温度差に対応する応答量を含むことを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 22】

前記応答が、動的熱分析法の熱流量に対応する応答量を含むことを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 23】

前記熱流量が、前記物質のサンプルへの熱流量と既知の標準物質への熱流量との差であることを特徴とする請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記応答が、動的出力補償熱分析法の熱出力差に対応する応答量を含むことを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 25】

前記応答が、動的熱機械分析法の長さの変化に対応する応答量を含むことを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 26】

前記応答が、動的熱重量分析法の重量変化に対応する応答量を含むことを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 27】

前記応答が、動的機械分析法の力に対応する応答量を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 12 のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項 28】

前記応答が、動的機械分析法の長さの変化に対応する応答量を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 12 のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項 29】

前記応答が、動的機械分析法の張力変化に対応する応答量を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 12 のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項 30】

前記励起が、分析される前記物質がない状態で前記方法を実施するように設計された装置内で生成され、該装置の前記特徴的な量が、このように決定された前記モデルから求められるように構成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 29 のうちのいずれかに記載の方法。

【請求項 31】

観察可能な応答を生成する動的な励起に物質のサンプルを晒すことができる機構、前記応答を測定するための装置、該測定するための装置からの前記応答の測定値と前記励起との間の相関から前記物質の前記特徴的な量を決定するための評価装置とを備え、前記評価装置が演算機構を有しており、該演算機構では、前記励起と前記応答との間の相関を記述し、特定のモデル構造体を有し、有限個の数の未指定のパラメータを有しているパラメトリックモデルの前記パラメータを、前記時間領域において、前記励起の値およびそれらに関連する前記応答の測定値から計算することができる、請求項 1 乃至 30 のうちのいずれかに記載の方法を実施するための装置において、

前記周波数範囲内において、前記伝達関数を、このように計算された前記パラメータから直接的に決定することができ、前記特徴的な量を、前記伝達関数から直接的に計算することができるように構成されていることを特徴とする装置。

10

20

30

40

50

【請求項 3 2】

前記励起機構が、時間の関数である温度シーケンスを生成する機構と、前記サンプルにより影響を受ける熱流量を測定するように働く前記測定装置と前記サンプルを熱力学的に結合させるように設計されている機構とを有していることを特徴とする請求項 3 1 記載の装置。

【請求項 3 3】

結合させるための前記機構が、標準物質を熱力学的に対称に結合するように設計されている機構を有しており、前記測定するためのシステムが、前記サンプル物質への熱流量と前記標準物質への熱流量との間の差を測定するように働くように構成されていることを特徴とする、請求項 3 2 記載の装置。

10

【請求項 3 4】

前記励起機構が、時間の関数である温度シーケンスを生成する機構と、前記サンプル物質と標準物質とを熱力学的に結合するように設計されている機構と、前記サンプル物質と前記標準物質との温度差を零に調整するための機構とを有しており、前記測定するための装置が、前記サンプル物質に供給される熱出力と前記標準物質に供給される熱出力との間の差を測定するように働き、前記差が、前記温度差を零に調整するために必要であることを特徴とする請求項 3 1 記載の装置。

【請求項 3 5】

前記励起機構が、時間の関数である温度シーケンスを生成する機構と、前記サンプル物質を熱力学的に結合させるように働く機構とを有しており、前記測定するための装置が、前記サンプル物質の長さの変化を測定するよう働くように構成されていることを特徴とする請求項 3 1 記載の装置。

20

【請求項 3 6】

前記励起に対応する励起信号を測定するために、該励起信号の値を生成する装置が設けられていることを特徴とする請求項 3 1 乃至 3 5 のうちのいずれかに記載の装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、物質を分析するための方法に関するものであって、この方法では、物質が観察可能な応答を引き起こす動的励起に晒され、励起と応答との間の相関から物質の特徴的な量が決定される。本発明は、この方法を実施するための装置にさらに関するものである。

30

【背景技術】**【0002】**

このような方法を用いることにより物質に作用する励起に対して生じる物質の応答を評価することで、観察により網羅される分析間隔における物質特性および物質パラメータに対応する物質の特徴的な量を決定することができる。励起を受ける物質は、純物質であってもよいし、物質のまたは材料の系または混合物 (system or mixture) であってもよい。このような方法の広く知れ渡っている例は、動的熱分析であり、この分析においては、励起が、物質が晒される前もって決められた時間的溫度プログラム (temporal temperature program) を通じて実現され、サンプルによって生産された熱の流れが応答として捕らえられるようになっている。

40

【0003】

しばしば、この方法は、差分法として実施され、この差分法では、ある物質と既知の標準物質とが時間的溫度プログラムに従って励起され、この物質および既知の標準物質により生産される熱流量が応答として用いられる。他のよく知られている例は、熱機械分析 (TMA) であり、この熱機械分析では、前もって決められた溫度プログラムの関数として、ある物質により形成されたサンプル本体の長さの変化の点から、応答が観察される。

【0004】

このような公知の示差熱分析法 (EP 0 559 362、A1) では、励起を構成

50

する温度プログラムは、前もってセットされた周波数および前もってセットされた振幅を有している周期的温度変調により重畳される線形に上昇するランプ（傾斜）からなっている。応答として得られた変調を受けた熱流量の差の評価は、この熱流の差を表す応答信号を2つの信号の成分に分割したものに基いて行われる。これらの信号成分のうちの1つは、単一のまたは複数の変調期間を平均することにより得られる。すなわち、それは、応答信号に含まれている共通の成分を構成する。他の信号の成分は、応答信号に含まれている変動成分であり、当該変動成分は、前もってセットされた変調周波数で振動し、測定された応答信号とその共通の成分との間の差を決定することにより確立されている。このタイプの励起および応答信号の評価は、単一の前もってセットされた変調周波数の使用に基づいて行われ、同一の周波数または調和周波数に属する事象のみが選択的に励起される。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

他の公知の熱分析方法（EP - A 1 091 208）では上記の単一励起周波数の限定が回避されている。この方法では、確率論的な励起が可能となっており、応答信号の評価には相関分析が含まれる。しかしながら、相関分析方法において高い精度が必要な場合、長い測定時間が必要となる。

【0006】

本発明は、本明細書の最初に記載された種類に属するとともに主として任意の形態の励起に対する応答を効果的に評価することができる方法を提供するという技術的課題、および、この方法を実施すべく操作可能である装置を提供するという技術的課題に対して対処するものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、上記の方法に関する問題は、励起と応答の間の相関が、有限の数の無指定パラメータを有した特定のモデル構造が前もってセットされているパラメトリックモデルによって表現されているということ、モデルのパラメータが、時間領域での励起の値および関連する応答の測定値から計算されること、周波数範囲内の伝達関数がこのように算出されたパラメータから直接決定されること、ならびに、特徴的な量が伝達関数から直接算出されることにより解決される。

30

【0008】

本発明に従って実行される伝達関数の計算のあと、それから算出される上記の特徴的な量は、高い精度で物質の特性を反映している。この背景において、励起、とくに時間的な進展および対応する周波数スペクトルは、自由に選択されうるし、ひいては物質の特定の物性の発見を有利にするように構成されうる。応答の値は測定により求められる。励起の値は、既知のものであってもよいし、または、測定により決定されてもよい。上記の方法を実施するように設計されている装置において試験物質の存在なしに励起を生成すると、物質の特徴的な量の代わりに装置の特徴的な量をモデルから求めることが可能となる。

【0009】

とくに重要な実施形態は、時間に対して不変でありかつ線形性を有していると考えられるモデルにある。本発明のこの実施形態は、多くの場合に、励起と応答との関係が少なくともほぼ線形でありかつ時間に対して不変であるという事実を考慮に入れている。このような線形性を有しかつ時間に対して不変であるモデルでは、励起に対応する入力信号と応答に対応する出力信号との間の関係が、一般的に知られているように、係数がモデルパラメータである微分式の形態で表わすことが可能である。時間が不連続な場合では、均等な期間における時系列励起値のおよび対応する応答の測定値が、モデルのパラメータを決定するために用いられ、上記の期間がサンプリング間隔により決定される。この場合、一般的に知られているように、時間が連続的である場合の微分式は、対応する差分式により近似され、近似が良好なほど、サンプリング間隔が小さいかまたはサンプリング率が大い

40

【 0 0 1 0 】

この差分式は次の形を有している。

【 0 0 1 1 】

【 数 1 】

$$y_k = -a_1 \cdot y_{k-1} - a_2 \cdot y_{k-2} - \dots - a_{na} \cdot y_{k-na} + b_1 \cdot u_{k-1} + b_2 \cdot u_{k-2} + \dots + b_{nb} \cdot u_{k-nb} + \varepsilon_k \quad (1)$$

【 0 0 1 2 】

10

式(1)では、インデックス $k, k-1, \dots$ は、サンプリング時点における不連続値を表し、 y_k および u_k は、これらのサンプリング時点における応答または励起の値を表している； a_1, a_2, \dots, a_{na} は、応答値の係数を表し、 b_1, b_2, \dots, b_{nb} は、励起値の係数を表している。式(1)では、一般性を失うことなく、 $a_0 = 1$ であると仮定される。また、係数 b_0 が 0 であると仮定される。このことは、通常の実際の系において通常正しい。というのは、実際問題として、励起が瞬間的に影響を及ぼすわけではないからである。しかしながら、以下に記載された処理に対していかなる影響も与えることなく 0 でない b_0 の値を上述の式(1)に含めてもよいことを指摘しておく。

【 0 0 1 3 】

最後に、誤差項 ε_k は、式(1)の右側に加えられている。これは、モデルと実際の測定されたプロセスとの間に生じるズレを考慮に入れている。

20

【 0 0 1 4 】

式(1)に生じる励起と応答の値を組み合わせる以下のような値ベクトル φ_k を得る。

【 0 0 1 5 】

【 数 2 】

$$\varphi_k = [-y_{k-1}, -y_{k-2}, \dots, -y_{k-na}, u_{k-1}, u_{k-2}, \dots, u_{k-nb}] \quad (2)$$

【 0 0 1 6 】

30

そして、パラメータ値を組み合わせる以下のようなパラメータベクトル Θ を得る。

【 0 0 1 7 】

【 数 3 】

$$\Theta = [a_1, a_2, \dots, a_{na}, b_1, b_2, \dots, b_{nb}]^T \quad (3)$$

【 0 0 1 8 】

次いで、式(1)を以下のマトリクス形式に書き換えることができる。

【 0 0 1 9 】

40

【 数 4 】

$$y_k = \varphi_k \cdot \Theta + \varepsilon_k \quad (4)$$

【 0 0 2 0 】

したがって、パラメータベクトル Θ の完全な決定のためには、 $n_a + n_b$ の数式が必要となり、このことは、十分な数の時系列サンプリング時間 $k, k-1, \dots, k-n$ 、すなわち十分に長い計測枠が必要となる。

【 0 0 2 1 】

50

連立方程式は、数式誤差の項 k が最小限に抑えられるように、解が求められる。これは、たとえば最小二乗法を用いて達成することができる。

【 0 0 2 2 】

上記の方法が励起信号と応答信号の間の相関が無視されえない非線形部分を含んでいるシステムに適用される場合、第一の代案により、非線形性に関係していない励起および / または応答の部分すべてを差し引き、このようにして得られた信号差を、線形性を有しかつ時間に対して不変であるモデルを用いて評価することを可能とする。しかしながら、これは、非線形部分が知られているかまたは非線形部分をなんらかの方法で決定することができることを仮定している。

【 0 0 2 3 】

一方、第二の代案により、応答に非線形部分を考慮に入れるように設計された数学的項目を加えることにより、時間に対して不変でありかつ線形性を有しているモデルを拡張することが可能となる。この数学的項目の行列式は、時間領域の励起および応答からのモデルパラメータとともに決定することができる。この場合、応答 $y_s(t)$ は以下の形態で表される。

【 0 0 2 4 】

【数 5】

$$y_s(t) = X(t) + y(t) \quad (5)$$

【 0 0 2 5 】

$y(t)$ が線形部分であり、 $X(t)$ が非線形部分である。この第 2 の代案は、なによりもまず、応答 $y_s(t)$ の非線形部分 $X(t)$ が線形部分 $y(t)$ と比較してゆっくりとしか変化しないような頻繁に生じる状況にとって興味深いものである。これは、たとえば動的熱分析の場合である。そこでは、応答に対応する熱流量は、加熱速度の急激な変化に対応する励起に追従するとともに、物質の熱容量に関連する可逆熱流量と、物質の熱物性により決定される非可逆的熱流量（たとえば、相転移または化学反応）とからなっている。通常、熱力学的現象には一定の時間を必要とするので、それに関連する熱流量は励起の迅速な変化に追従することができないため、比較的ゆっくりとした変化を示すことになる。

【 0 0 2 6 】

以上のような状況のため、モデルパラメータの計算に必要な計測枠の期間は、非線形の部分 $X(t)$ が、一定となる、すなわち個々の時間枠において次の関係を仮定することができるように、非線形の部分 $X(t)$ の変化に比べて非常に短くなっている。

【 0 0 2 7 】

【数 6】

$$X = c \quad (6)$$

【 0 0 2 8 】

時間枠内で著しい変化が発生する場合には、一定の関係の代わりに、次に示す線形の関係を選択することができる。

【 0 0 2 9 】

【数 7】

$$X(t) = c_0 + c_1 \cdot (t - t_0) \quad (7)$$

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

この式において、 T_0 は自由に選択可能な定数を表している。有利には、 t_0 は用いられる個々の場合の時間枠の中間に位置する時点であるように選択される。この線形のアプローチが、要求される正確度の点で不十分である場合、先と同様に、二次の項もしくはさらに高次の項を含むようにまたは他の関数を含むように、関数 $X(t)$ を拡張することができる。このようにして、応答信号の線形部分または可逆部分および非線形または不可逆部分の両方は、評価の枠内で別々に求められる。

【 0 0 3 1 】

非線形部分がこのように加えられる場合、各項は式(1)の右側に、それぞれ加えられる。これは、パラメータベクトル Θ が、連立方程式の解により求められる各パラメータにより拡張されることを意味している。同様に、ベクトル φ_k が拡張される。

10

【 0 0 3 2 】

たとえば、式(7)を用いると仮定すると、次の式が適用される。

【 0 0 3 3 】

【数8】

$$\varphi_k = [1, t, -y_{k-1}, -y_{k-2}, \dots, -y_{k-na}, u_{k-1}, u_{k-2}, \dots, u_{k-nb}] \quad (8)$$

及び

20

$$\Theta = [\gamma_1, \gamma_2, a_1, a_2, \dots, a_{na}, b_1, b_2, \dots, b_{nb}]^T$$

【 0 0 3 4 】

ここで、

【 0 0 3 5 】

【数9】

$$\gamma_1 = c_0 \cdot (1 + a_1 + \dots + a_{na}) - c_1 \cdot (a_1 + 2a_2 + \dots + pa_{na}) \quad (9)$$

30

【 0 0 3 6 】

【数10】

$$\gamma_2 = c_1 \cdot (1 + a_1 + \dots + a_{na}) \quad (10)$$

40

【 0 0 3 7 】

次いで、先と同様に、式(4)が適用される、ここで、ベクトル φ_k は式(5)の $y_s(t)$ の測定値から構成される。

【 0 0 3 8 】

時間に対して不変でありかつ線形を有するシステムの記載のための式(1)で指定された数式は、一般的に知られているように、パージガス流入口配管を用いて次の形で表すことができる。

【 0 0 3 9 】

【数 1 1】

$$y(z) = H(z)u(z) \quad (11)$$

【0 0 4 0】

この式で、 $y(z)$ および $u(z)$ は、応答 $y(t)$ または励起 $u(t)$ のパージガス流入口配管値であり、 $H(z)$ は伝達関数のパージガス流入口配管値である。ここで、一般的に知られているように、変数 z は次のように定義される。

【0 0 4 1】

10

【数 1 2】

$$z = e^{T_0 s} \quad (11a)$$

【0 0 4 2】

ここで、 T_0 はサンプリング時間 i の間の期間、すなわちサンプリング間隔であり、変数 s の虚数部分は周波数 に相当する。以下において、一般性を失うことなく、時間ユニット $T_0 = 1$ である。

【0 0 4 3】

20

ここで、 $H(z)$ は次式のように表される。

【0 0 4 4】

【数 1 3】

$$H(z) = \frac{B(z)}{A(z)} \quad (12)$$

【0 0 4 5】

ここで、 $B(z)$ および $A(z)$ は、式 (1) からの係数 b_1, \dots, b_{n_b} または a_1, \dots, a_{n_a} を備えた変数 z の多項式であり、その次元は n_b または n_a で表される。多くの実際的な場合について $H(z)$ のためのこの有理式が正確にまたは十分に受け入れ可能な近似で記述することが示されている。

30

【0 0 4 6】

したがって、式 (11) は次のように書くことができる。

【0 0 4 7】

【数 1 4】

$$A(z)y(z) = B(z)u(z) \quad (13)$$

40

【0 0 4 8】

この表現で、それを、励起が複数の入力信号からなりおよび / または応答が複数の応答信号からなる多重システムに適用することもできる。そのとき、 $A(z)$ は、応答の各出力信号の分母多項式の係数を含んでいるマトリクスである。 $B(z)$ は、励起の各入力信号の分子多項式の係数を含んでいるマトリクスである。当業者は、指定された式を、多重システムに適用しようとする際にいかなる問題にも遭遇することはない。この主題についての情報は、教科書、たとえば *MatLab ユーザマニュアル：システム同定ツールボックスユーザガイド*；*MathWork* 社、2000 年 11 月、バージョン 5.0 の第

50

4版（リリース12）、頁3 - 37～頁3 - 39に見出すことができる。したがって、たとえば励起の入力信号 $u(t)$ および応答の出力信号 $y(t)$ または $y_s(t)$ を含む具体例に基づく手続き原理の説明は、限定的な意味で理解されるべきではない。これに代えて、上記の方法は、複数の励起信号を有する例示および／または複数の応答信号を有する応答をさらに含んでいる。

【0049】

有利なことには、発明の枠内のモデル構造の決定のために、応答値 y_1 の係数の数 n_a および励起値 u_m の係数の数 n_b は、差分式に前もってセットされている。これらの数は、モデルによって記述されている、励起、応答および測定値の間の相関に最適なマッチが達成されるまで、モデル構造を最適化するために変えられうる。

10

【0050】

本発明は、動的熱分析技術の既知の領域においてとくに重要な用途を有している。ここで、励起信号は、一定の加熱速度 β_u に重畳される周期的または非周期的な可変成分 u_t からなっている場合が多いため、以下の式が総加熱速度、すなわち温度の時間積分に適用される。

【0051】

【数15】

$$\frac{dT}{dt} = \beta_u + u_t(t) \quad (14)$$

20

【0052】

これらの手順のうちの重要なクラスは、応答信号が動的熱分析方法の熱流量に対応していることを特徴としている。

【0053】

先に指定された励起信号のためのこの熱流量は、加熱速度の可変部分 $u(t)$ に続く可逆的な線形部分 $y(t)$ と、たとえば時間の線形関数として記述されうる非可逆部分とを含んでおり、総合的に以下の式で表されることになる。

【0054】

【数16】

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha_0 + \alpha_1 t + y(t) \quad (15)$$

30

【0055】

この場合、上述の連立方程式は次の式で表される。

【0056】

【数 1 7】

$$y_k = \gamma_1 + \gamma_2 \cdot t_k - a_1 \cdot y_{k-1} - a_2 \cdot y_{k-2} \dots - a_{na} \cdot y_{k-na} + b_1 \cdot u_{k-1} + b_2 \cdot u_{k-2} \dots + b_{nb} \cdot u_{k-nb}$$

$$\Theta = [\gamma_1 \ \gamma_2 \ a_1 \ a_2 \ \dots \ a_{na} \ b_1 \ b_2 \ \dots \ b_{nb}]^T$$

$$\alpha_1 = \frac{\gamma_2}{1 + \sum_{i=1}^{na} a_i} \quad \alpha_0 = \frac{\gamma_1 + \alpha_1 \cdot \left(\sum_{i=1}^{na} i \cdot a_i \right)}{1 + \sum_{i=1}^{na} a_i} \quad (16)$$

10

【0 0 5 7】

ここで、パラメータ $a_1, a_2, \dots, a_{na}, b_1, b_2, \dots, b_{nb}$ は、時間に対して不変でありかつ線形を有するモデルにより記載される可逆部分を決め、パラメータ γ_1, γ_2 は、可逆部分を決める。このようにして決められたパラメータ $a_1, a_2, \dots, a_{na}, b_1, b_2, \dots, b_{nb}$ を用いて、伝達関数の z 変換値 $H(z)$ が式 (12) に従って決定される。因数 z のために、次の式の値が代入される。

【0 0 5 8】

20

【数 1 8】

$$Z = e^{j\omega} \quad (17)$$

【0 0 5 9】

これらの値にとって、 z 変換された伝達関数 $H(z)$ は、周波数 の関数であり、これを、次の式で表すことができる。

【0 0 6 0】

30

【数 1 9】

$$H(z) = H(e^{j\omega}) = G(j\omega) = \text{Re } G(j\omega) + \text{Im } G(j\omega) \quad (18)$$

【0 0 6 1】

周波数が $\omega = 0$ である場合、関数 G の値は、次の式により物質の熱容量をもたらす。

【0 0 6 2】

【数 2 0】

40

$$c_p = \frac{1}{m} G(0) \quad (19)$$

【0 0 6 3】

ここで、 m は分析される物質サンプルの質量である。

【0 0 6 4】

関数 G の値：

【0 0 6 5】

【数 2 1】

$$|G(j\omega)| = \sqrt{[\operatorname{Re} G(j\omega)]^2 + [\operatorname{Im} G(j\omega)]^2} \quad (20)$$

【0066】

と、その位相角：

【0067】

【数 2 2】

10

$$\text{phase } G(j\omega) = \arctan \frac{\operatorname{Im} G(j\omega)}{\operatorname{Re} G(j\omega)} \quad (21)$$

【0068】

とにより、以下の式で表される周波数依存型の複素数熱容量 c_p^* が得られる。

【0069】

【数 2 3】

20

$$c_p^* = \frac{1}{m} |G(j\omega)| \quad (22)$$

【0070】

また、以下の式で表される実数部および虚数部が得られる。

【0071】

【数 2 4】

$$\begin{aligned} c_p' &= c_p^* \cos(\text{phase}) \\ c_p'' &= c_p^* \sin(\text{phase}) \end{aligned} \quad (23)$$

30

【0072】

したがって、モデルのパラメータ、ひいては伝達関数の決定は、さまざまな周波数に対する物質の特徴的な量を評価することを可能とする。

【0073】

熱流路に沿って長手方向に生じる温度差を検出することにより、熱流量を測定することができる。しかしながら、ここで、熱流量が、分析される物質により生成された熱流量部分に加えて、熱分析法を実行するために用いられる熱量計システムにより生成される他の部分を含んでいるということを考慮に入れなければならない。この場合、本発明にかかる方法に基づく評価は、そのシステムにより引き起こされる部分を含む総熱流量を発生する。

40

【0074】

しかしながら、本発明にかかる評価を、熱流量がサンプル物質への熱流量と既知の標準物質への熱流量との間の差であるような方法にも適用することができる。これらの差分法では、上記のシステムの固有の部分は小さい。

【0075】

本発明にかかる方法を、サンプルが不活性な標準サンプルに相当する場合にまたは上記のシステムをサンプルなしで励起する場合にも適用することができる。この場合、かかる

50

方法は装置の特性を呈する。

【0076】

さらに、本発明にかかる方法を、応答信号が公知の動的熱分析法（DAM）の温度差に相当する場合に有利に適用することができる。

【0077】

また、本発明にかかる評価方法を、応答信号が出力補償型動的分析法の熱出力差に相当する場合にも有利に適用することができる。このような出力補償型の方法では、分析される物質のサンプルおよび既知の標準物質が、サンプルと標準物質との間の温度差が零になるように常に調整規制されるように、異なる加熱出力で励起される。この場合、評価されるサンプルの応答は、標準物質と比較した電力消費の差からなっている。

10

【0078】

さらに、本発明にかかる方法を、応答信号が動的熱機械分析法の長さの変化に相当する場合にも有利に適用することができる。励起信号に相当する温度プログラムの影響下において、収縮可能なサンプルは、同時に、熱膨張とそれと重なる収縮を呈することができる。本発明にかかる評価は、可逆部分としての膨張挙動および不可逆部分としての収縮挙動を同時に求めることを可能とする。

【0079】

一般的に、いうまでもなく、励起が、その値を測定する必要がないように、最初から分かってもよい。しかし、このことは、本発明に対する必要な要求事項ではない。これに代えて、励起が未知であって、その値が測定により決定されてもよい。この場合、上記の方法の実施に適した装置は、励起の値を測定するように設計された測定器を備えている。

20

【0080】

以下の記載において、図面を参照して本発明をさらに詳細に説明する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0081】

図1に示されている縦断面図によれば、示差熱量計は、中空状の円柱型オーブンブロック1を備えており、この中空状の円柱型オーブンブロック1は、銀からなっており、平坦な抵抗発熱体2により加熱可能となっている。オーブンブロック1は、蓋装置3によりその上部においてシール（密封）されるようになっており、搭載のためにオーブンブロック1の内部4にアクセスできるように、この蓋装置3を取り除くことができる。

30

【0082】

円盤形状の基板5が、オーブンブロック1に熱伝導可能に接続され、オーブンブロック1の内部4において延びている。

【0083】

円盤形状の基板5の水平方向に延びている上側放射状平面では、サンプル用のるつぼ6を受けるための位置と、標準用のるつぼ7を受けるための位置とが存在し、熱的に対称な配置が示されている。サンプル用のるつぼ6および標準用のるつぼ7の位置は、各々1つの熱素子装置を備えている。図示されている実施形態では、基板5の二つの熱素子装置の二つの電氣的に反対の端部が相互に接続され、その他の二つの端部が信号リード線8を通じてオーブンブロック1から出ていっている。そのうちの2だけが概略的に図示されている。これにより、サンプル位置と標準位置との間の温度差 T に対応する熱 - 電気信号が二つのリード線8に発生することになる。この熱 - 電気信号は、オーブンブロック1とサンプル用のるつぼ6との間に流れる熱流量と、オーブンブロック1と標準用のるつぼ7との間を流れる熱流量との差に公知の関係で対応している。

40

【0084】

抵抗発熱体2は、電氣的な熱エネルギーを供給する被制御電力源に図示されていない方法で接続されている。コントロールは、前もってセットされた動的温度シーケンスが時間の関数として繰り返されるように、行われる。この温度シーケンスは、オーブンブロック1内に配置されている白金温度計9により検出され、この出力信号は、概略的に図示されている信号リード線10を通じてオーブンブロック1から出ていく。したがって、信号リ

50

ード線 10 は、前もって設定された温度シーケンスに対応する信号を搬送するようになっている。

【0085】

符号 11、12 および 13 は、パージガス流入口配管、パージガス流出口配管または乾燥ガス供給配管を表している。さらに、公知のように、参照符号 14、15 および 16 は、冷却フランジ、冷却フィンまたは白金温度計を表している。熱抵抗 17 は、冷却装置 14、15 と抵抗発熱体 2 との間に配置されている。

【0086】

この示差熱量計では、オープンブロック 1 の内部のサンプル用のるつぼ 6 内のサンプルが暴露される温度シーケンスが励起として作用する。信号リード線 10 内の温度シーケンスを表わしている信号は、解析ユニットにより十分に大きなサンプリング率に従ってサンプルを採取され、時間に対して微分され、これにより、温度シーケンスの時間微分、すなわち加熱速度が得られる。それと同期して、信号リード線 8 に生じる温度差信号 T も、サンプルを採取される。この温度差信号 T は、励起に対する反応である熱流量の差を表わしている。

【0087】

このようにして、加熱速度により提供される励起信号 $u(t_k)$ 、 $u(t_{k-1})$ 、... の時系列測定ポイント、および、応答信号 $y(t_k)$ 、 $y(t_{k-1})$ 、... が得られる。これは、図 2 に概略的に示されている。図 2 には、 t_k と t_{k-N} との間のフレームで囲まれた時系列測定値が、上述の連立方程式 (4) または (16) の解を求めるに当たって十分な数の複数の測定ポイントを備えている評価枠が示されている。これは、 $N = (n_a + n_b)$ であることを意味している。したがって、モデルのパラメータ値は、測定された温度シーケンス全体内の評価ウィンドウの各位置に対して新しく決定されることになる。このようにして決定されたパラメータを用いて、伝達関数の z 変換値が、式 (12) に従って決定されう。

【0088】

このことは、図 3 においてさらに詳細に示されている。ここで u は励起信号を表しており、 y は応答信号を表している。 u_k は、励起信号 $u(t_k)$ の値を表しており、この値は、最初から分かっているか、または、サンプリング時間 t_k での測定により決定される。同様に、 y_k は、サンプリング時間 t_k での応答信号 $y(t_k)$ の測定値を表している。は、式 (3) において先に指定されたパラメータ値のベクトルを表わしている。

【0089】

これらの符号を用いて、図 3 では、物質サンプル 18 に対する励起の効果、および、それに付随して物質サンプル 18 により放出された応答が示されている。測定装置 19 は、応答 y のサンプルを採取し、サンプル値 y_k を評価装置 20 に搬送するようになっている。また、図 3 において既知であると仮定された励起の値 u_k も、この評価装置 20 に供給されるようになっている。評価装置は、これらの入力値に基づいて、式 (1) ~ (16) を用いて先に示された方法でパラメータ値のベクトル を決定する。

【0090】

図 4 では、数学的モデル 21 内で、図 3 に示すように得られたパラメータ値のベクトルの置換が記号化されている。後者は、このようにして、励起と応答との間の相関をモデル化している。図 4 に示されているように、これにより、励起の任意の値 u_k に対応する応答の推定値 k の計算が可能となる。

【0091】

先に示された例では、応答信号は、サンプル物質と標準物質との間の熱流量の差を表わしている。その一方、熱機械分析法では、温度シーケンスに暴露されたサンプルの長さの変化が応答信号として検出されるようになっている。

【0092】

上述の分析は、実質的にすべての形態の動的励起信号 $u(t)$ に適している。具体的に言えば、励起信号は、確率論的な信号であってもよいし、または、(有限の範囲を有して

10

20

30

40

50

いる確率論的な信号のシーケンスが繰り返される) 準確率論的な信号であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図1】本発明にかかる方法のある実施形態を実施するための示差熱量計を示す概略図である。

【図2】本発明にかかる方法のある実施形態において行われる評価を示す概略図である。

【図3】モデルパラメータの決定のための評価を示すダイアグラム図である。

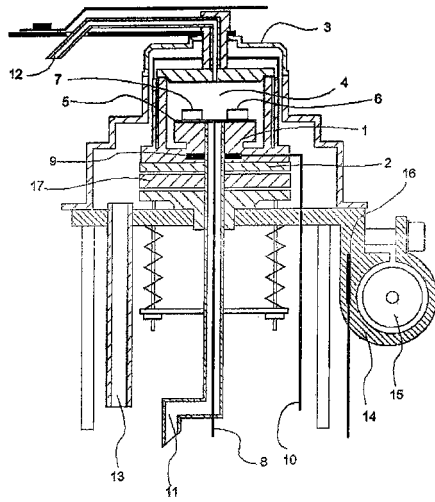
【図4】本発明にかかる方法により応答値の計算を示すダイアグラム図である。

【符号の説明】

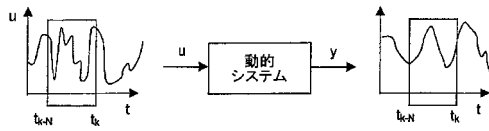
【0094】

1	オーブンブロック	
2	抵抗加熱器	
3	蓋組立体	
4	内部空間	
5	基板	
6	サンプル物質用るつぼ	
7	標準物質用るつぼ	
8	信号リード線	
9	白金温度計	
10	信号リード線	10
11	パージガス流入口配管	
12	パージガス流出口配管	
13	乾燥ガス供給配管	
14	冷却フランジ	
15	冷却フィンガ	
16	白金温度計	
17	耐熱性	
18	物質サンプル	
19	測定装置	
20	評価装置	20
21	数学的モデル	30

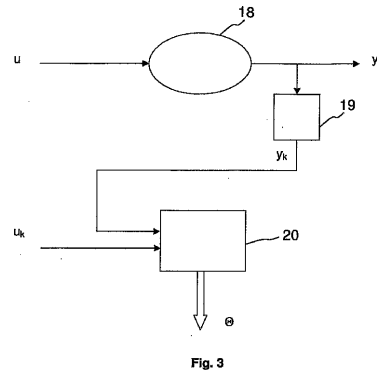
【図 1】



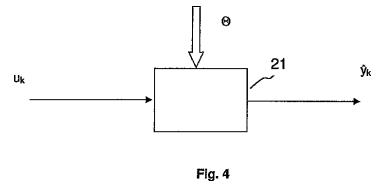
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 ハイツ, クリストフ

スイス シーエイチ - 8 3 5 3 エルグ シャルヴェグ 2

(72)発明者 シャーヴェ, ユルゲン

スイス シーエイチ - 8 3 6 3 ビシエルシー ヴィーセンシュトラッセ 6

審査官 高橋 亨

(56)参考文献 特表平10 - 504381 (JP, A)

特表平10 - 504382 (JP, A)

特開2001 - 165881 (JP, A)

特開2004 - 024862 (JP, A)

特開平07 - 181154 (JP, A)

特開平11 - 190706 (JP, A)

特開平08 - 178878 (JP, A)

特開平07 - 286981 (JP, A)

特開平08 - 334484 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 25/20