

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **702 328 A2**

(51) Int. Cl.: **G01K 17/00** (2006.01)
H01L 35/14 (2006.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 01843/09

(22) Anmeldedatum: 01.12.2009

(43) Anmeldung veröffentlicht: 15.06.2011

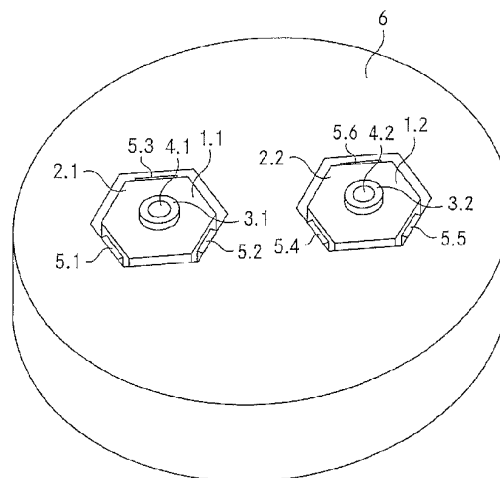
(71) Anmelder:
ACL Instruments AG, Industriestrasse 11
3210 Kerzers (CH)

(72) Erfinder:
Käser, Fabian, 3210 Kerzers (CH)
Zumbrunn, Reto, 3860 Meiringen (CH)
Imhof, Patric, 4500 Solothurn (CH)
Dr. Kurt Käser, 1585 Bellerive (CH)

(74) Vertreter:
Keller & Partner Patentanwälte AG, Schmiedenplatz 5
Postfach
3000 Bern 7 (CH)

(54) **Wärmefluss-Kalorimeter.**

(57) Die Erfindung betrifft eine Sensoranordnung für ein Kalorimeter, welche eine erste Aufnahme (1.1) für eine zu analysierende Probe und mindestens zwei erste thermoelektrische Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) umfasst. Jeder der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) weist mindestens eine erste Sensorfläche auf. Die erste Aufnahme (1.1) ist derart zwischen den ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) angeordnet, dass deren erste Sensorflächen der ersten Aufnahme (1.1) zugewandt sind. Die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) basieren auf einer Dünnschichtstruktur, welche eine Mehrzahl von versetzt angeordneten p- und n-thermoelektrischen Schenkeln umfasst, wobei die thermoelektrisch aktiven Komponenten Verbindungen aus Bismut, Antimon, Tellur und/oder Selen umfassen. Ein von den mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) zu einem bestimmten Zeitpunkt erfassbares Probevolumen der ersten Aufnahme (1.1) beträgt 0.02 ml oder weniger. Die ersten Sensorflächen der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) sind derart flächig ausgebildet, dass sie mindestens einer Projektionsfläche des Probevolumens auf den jeweiligen ersten thermoelektrischen Sensor (5.1, 5.2, 5.3) entsprechen.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft eine Sensoranordnung für ein Kalorimeter, welche eine erste Aufnahme für eine zu analysierende Probe und mindestens zwei erste thermoelektrische Sensoren umfasst. Jeder der ersten thermoelektrischen Sensoren weist mindestens eine erste Sensorfläche auf. Die erste Aufnahme ist derart zwischen den ersten thermoelektrischen Sensoren angeordnet, dass deren erste Sensorflächen der ersten Aufnahme zugewandt sind.

Stand der Technik

[0002] Kalorimeter eignen sich zur Messung der Energie, welche durch eine Probe absorbiert oder freigesetzt wird. Abhängig von ihrem Anwendungsbereich können sie unterschiedlich aufgebaut sein und nach unterschiedlichen Prinzipien funktionieren. Generell ist jedoch allen Kalorimetern gemeinsam, dass sie die Temperatur der Probe und der Sensoranordnung sehr präzise konditionieren können. Um dies zu ermöglichen, ist die Isolation der Probe und der Sensoranordnung vor äusseren Einflüssen ausserordentlich wichtig, um eine möglichst hohe Empfindlichkeit des Geräts zu erlauben (bereits kleinste äussere Beeinflussungen der Temperatur und andere Faktoren wie beispielsweise elektromagnetische Störfelder beeinflussen die Messungen).

[0003] Die von der Probe aufgenommene oder abgegebene Energie kann auf unterschiedliche Art und Weise bestimmt werden. So kann dies als Absolutwert geschehen oder aber relativ im Vergleich zu einem Referenzvolumen. Im letzteren Fall spricht man auch von einem differenziellen Kalorimeter. Darunter fallen beispielsweise dynamische Wärmestrom-Kalorimeter, welche zwei verkapselte Behälter umfassen. Der eine der beiden Behälter fasst die Probe, während der andere leer bleibt und als Referenz dient. Für eine Messung werden beide Behälter einem gleichartigen Temperaturprogramm ausgesetzt. Aufgrund der Wärmekapazität der Probe sowie exothermen oder endothermen Prozessen in der Probe bzw. Phasenübergängen wie Schmelzen oder Verdampfen kommt es zu einem Temperaturunterschied zwischen den beiden Behältern. Dieser Temperaturunterschied wird durch Temperatursensoren an beiden Behältern erfasst und für beide Behälter je in ein elektrisches Signal umgewandelt. Die Differenz der beiden elektrischen Signale ist sowohl proportional zum Temperaturunterschied zwischen den beiden Behältern als auch proportional zur spezifischen Wärmekapazität der Probe. Der Faktor, durch welchen sich die Differenz des elektrischen Signals und die spezifische Wärmekapazität der Probe unterscheiden, ist proportional zur zeitlichen Änderung der Temperatur, welche vom Temperaturprogramm vorgegeben wird.

[0004] Nebst differenziellen Kalorimetern gibt es auch andere Kalorimeter, bei welchen die von der Probe aufgenommene oder abgegebene Energie in Absolutwerten gemessen wird.

[0005] Solche Kalorimeter sind beispielsweise Bombenkalorimeter, adiabatische Kalorimeter und Kalorimeter, welche bei konstantem Druck arbeiten.

[0006] Manchmal werden Kalorimeter jedoch nicht nach ihrem Typ unterschieden, sondern nach Parametern wie dem messbaren Probenvolumen oder der erreichten Energieauflösung. Wenn sich das Probenvolumen beispielsweise im Bereich von einigen Millilitern oder weniger bewegt, so besitzt das entsprechende Kalorimeter oft auch eine Energieauflösung im Bereich vom Mikrowatt. Entsprechend werden solche Kalorimeter oft als Mikrokalorimeter bezeichnet.

[0007] DE 3 206 359 C2 (LKB-Produkten) beschreibt eine Messanordnung für ein Mikrokalorimeter mit einem hohlzylindrischen Messgefäss, welches eine wendeiförmige Nut aufweist, durch welche zu messende Strömungen geschickt werden. Der zylindrische Hohlraum des Messgefässes wird ausgenutzt, indem Messampullen in ihn eingesetzt werden können. Die äussere Umfangsfläche des Messgefässes weist flache Oberflächenteile auf, die in thermischem Kontakt mit Thermodektoren (Peltier-Elementen) stehen. Somit können in dieser Anordnung Energieänderungen sowohl in einer strömenden Flüssigkeit, welche durch die wendeiförmige Nut fliessen, als auch in einer Probe, welche sich in einer Messampulle befindet, gemessen werden. Die Messanordnung weist also zwei Messmoden auf.

[0008] Da die Nut sehr nahe an den Detektoren liegt und die Messampulle innerhalb des hohlzylindrischen Gefässes und daher weiter von den Detektoren entfernt liegt, ist eine Eichung des Gerätes für beide Messmoden schwierig. Zudem können aufgrund der unterschiedlichen Distanzen zu den Detektoren Ausseneinflüsse unterschiedliche Messfehler verursachen. Um eine sehr hohe Messgenauigkeit zu erzielen, besitzt dieses Gerät daher Nachteile.

[0009] FR 1 402 122 (M. Edouard, J.-P. Calvet) offenbart ebenfalls ein Mikrokalorimeter, welches Thermolemente umfasst. Diese Thermolemente sind durch sternförmig angeordnete rechteckige Elemente gebildet. Jedes der rechteckigen Elemente ist durch zwei parallele Balken gebildet, welche leitende Scheiben tragen. An diesen Scheiben sind Halbleiterscheiben angelötet, welche sich von einer Scheibe zur nächsten erstrecken. Die Thermolemente umgeben somit die Zelle gleichmässig und ermöglichen eine optimale Empfindlichkeit und Gleichmässigkeit der Messungen. Bei den verwendeten Halbleitermaterialien handelt es sich um Bismut-Tellurid, welches mit Antimontellurid bzw. Bismutselenid dotiert ist.

[0010] Die vielen Lötstellen der verwendeten Thermolemente bergen ein erhöhtes Risiko von Fehlkontakten. Dadurch ist erstens die Ausfallrate bei der Produktion der Thermolemente und zweitens die spätere Ausfallwahrscheinlichkeit des Mikrokalorimeters beim Gebrauch erhöht. Der komplexe Aufbau geht zudem mit vergleichsweise hohen Kosten einher.

[0011] US 4 993 842 (Agency of Industrial Science and Technology) beschreibt eine Detektoreinheit eines Wärmefluss-Kalorimeters mit einer Mehrzahl von kalorimetrischen Detektorelementen. Jedes dieser Detektorelemente besteht im

Wesentlichen aus einer Mehrzahl von Thermosäulen. Zwischen benachbarten Elementen ist ein Wärmeisulationsbauteil angeordnet. Eine Messanordnung kann zwei solche Detektoreinheiten umfassen, zwischen welchen ein im Zickzack verlaufendes Proberöhrchen angeordnet ist. Die Thermosäulen (bzw. andere thermoelektrische Elemente) sind bevorzugt in Serie geschaltet. Der Innendurchmesser eines Proberöhrchens beträgt beispielsweise 0.86 mm.

[0012] DE 19 731 157 C2 (D. Köhnke) beschreibt ein hochauflösendes Mikrokalorimeter mit einem permanent von einer Flüssigkeit durchströmten Reaktoröhrchen zur Aufnahme des Messobjekts. An einer vom Messobjekt gesehen flussaufwärts und flussabwärts gelegenen Stelle ist je mindestens eine Temperatursensorzone angebracht. Das Kalorimeter umfasst mindestens ein Thermoelement, wobei jeweils zwei in der Leiterbahn des Thermoelements unmittelbar aufeinander folgende Thermokontaktstellen an der flussaufwärts bzw. flussabwärts liegenden Temperatursensorzone angeordnet sind. Um eine hohe Sensitivität zu erzielen, sind möglichst viele Thermoelemente in der erwähnten Weise in Serie geschaltet. Dadurch wird der Reaktoröhrchenumfang bestmöglich ausgenutzt. Im dargestellten Ausführungsbeispiel beträgt der Aussendurchmesser des Reaktoröhrchens 1 mm. Die Thermoelemente basierend auf einem Chromel/Konstantan-Übergang. Es wird eine thermische Auflösung von unter 10 μ K erreicht. Bei einer Flussrate von 1 ml/s entspricht dies einer Leistungsauflösung von weniger als 100 nW.

[0013] In den in FR 1 402 122, US 4 993 842 und DE 19 731 157 C2 offenbarten Kalorimetern wird die Temperatur durch eine komplizierte dreidimensionale Anordnung von thermoelektrischen Detektorelementen gemessen. Die Kalorimeter sind dadurch in der Herstellung sehr aufwändig und teuer. Zudem sind entsprechende Kalorimeter aufgrund der Komplexität der thermoelektrischen Detektorelemente fehleranfällig.

[0014] US 3 791 202 (A. A. Vichutinsky, J. Z. Zaslavsky) beschreibt ein differenzielles Mikrokalorimeter mit einem Thermostaten und einem Detektorblock, in welchem Messzellen symmetrisch zu einer Längsachse des Geräts angeordnet sind. Jede Zelle umfasst eine thermisch abschliessende Halterung für die eigentliche kalorimetrische Zelle, wobei die Halterung aus einer Mehrzahl von übereinander angeordneten wärmeleitenden und isolierenden Materialschichten besteht. Die kalorimetrische Zelle umfasst Halbleiter-Thermoelemente, deren Enden nach innen gerichtet sind und welche in Serie geschaltet sind. Die Kapazität der Zelle beträgt 2 ml.

[0015] Weitere Kalorimeter sind im Handel erhältlich. So bietet beispielsweise die Firma Setaram Instrumentation (Caluire, France) mehrere Kalorimeter an, wie zum Beispiel vom Typ C80 oder microDSC 3 evo, mit welchen ebenfalls Probenvolumen von wenigen Millilitern gemessen werden können. Beim C80 handelt es sich um ein Calvet-Kalorimeter mit einem 3-dimensionalen-Sensor, welcher die Probe umschliesst. Der Sensor umfasst einen Ring mit 38 radial orientierten Thermoelementen, deren inneres Ende an jeweils eine Kontaktfläche gekoppelt ist. Das Kalorimeter C80 kann sowohl mit Durchfluss- als auch mit geschlossenen Probeaufnahmen verwendet werden. Die Mischzellen haben ein Probeaufnahmenvolumen von insgesamt ca. 4.5-5.5 ml, die «Batch»-Zelle von 6 ml. Als Auflösung wird vom Produzenten 0.10 μ W angegeben.

[0016] Das microDSC3 evo (μ DSC3 evo) dient zur Detektion von kalorimetrischen Signalen von unter 1 μ W. Es umfasst eine Probeaufnahmezelle, welche von hochempfindlichen Peltier-Elementen umgeben ist. Die entsprechenden Übertrager sind einander gegenüberliegend angeordnet. Die Probeaufnahmen haben ein Volumen von ca. 1 ml.

[0017] Noch kleinere Probenvolumen können mit dem in WO 98/37 408 A1 (Institut für physikalische Hochtechnologie) beschriebenen Mikroflussmodul gemessen werden.

[0018] Dieses Modul besteht aus zwei Chips. Ein ausgestreckter Kontaktbereich mit einem Y-förmig verzweigten Eingangsbereich ist in den ersten Chip eingebracht. An diesem Eingangsbereich schliessen sich zwei Eingangskanäle an. Der zweite Chip ist kanalseitig mit wenigstens einem thermosensitiven Dünnschichtelement versehen. Der erste Chip ist abdeckend mit dem zweiten Chip verbunden. Die Tiefe des Kanals für die zu analysierende Probe beträgt 100 μ m. Das thermosensitive Dünnschichtelement kann z. B. aus drei Thermosäulen gebildet sein, welche jeweils aus 48 BiSb/Sb-Thermoschenkelpaarungen bestehen. Diese Thermosäulen können in Serie geschaltet sein. Ihre Ausdehnung beträgt in Richtung der Kanallängsachse 3.2 mm. Somit überdecken sie ein Kanallvolumen von 0.64 μ l. Es ist explizit eine alternative Verwendung von Thermosäulen und thermoresistiven Messelementen erwähnt.

[0019] Im Gegensatz zum in US 3 791 202 beschriebenen Mikrokalorimeter und den beiden von Setaram Instrumentation vertriebenen Kalorimetern C80 und microDSC 3 evo ist die in WO 98/37 408 A1 beschriebene Anordnung der Sensoren zweidimensional und somit für die Messgenauigkeit nachteilig.

[0020] Die US 6 079 873 (United States of America) betrifft ein Dynamisches Wärmestrom-Mikrokalorimeter zur Analyse von kleinen Proben, insbesondere von dünnen Schichten. Das Mikrokalorimeter ist auf einem Silizium- oder Gallium-Arsenid-Chip aufgebaut. Es umfasst eine Referenz- und eine Probenzone, welche auf gesonderten Plattformen oder an beiden Enden einer aufgehängten Plattform angeordnet sein können. Ein integriertes Polysilizium-Heizelement kann beide Zonen erwärmen. Der Sensor wird durch ein Thermoelement gebildet, welches eine Folge von seriell hintereinandergeschalteten thermoelektrischen Übergängen (Aluminium/Polysilizium) aufweist. Bei der dargestellten Ausführungsform beträgt die Ausdehnung der Plattformen ungefähr 50 μ m in der vertikalen Richtung und ungefähr 35 μ m in der horizontalen Richtung. Wie in der WO 98/37 408 A1 handelt es sich hier um eine zweidimensionale Sensoranordnung.

[0021] Die meisten der oben beschriebenen Kalorimeter besitzen den Nachteil, dass die Sensoranordnung jeweils sehr komplex aufgebaut ist und dadurch erstens nur sehr teuer herstellbar ist und zweitens sehr fehleranfällig ist. Die anderen

Kalorimeter, bei welchen die Sensoranordnung einfacher aufgebaut ist, besteht entweder der Nachteil, dass das Probenvolumen mit einigen Millilitern für gewisse Proben zu gross ist und zudem die Sensitivität des Geräts zu gering ist oder dass das Probenvolumen weniger als einen Mikrometer beträgt und damit für viele Proben zu klein ist.

Darstellung der Erfindung

[0022] Aufgabe der Erfindung ist es, eine dem eingangs genannten technischen Gebiet zugehörige Sensoranordnung zu schaffen, welche es ermöglicht, Energieänderungen in Proben mit einem sehr kleinen Volumen sehr präzise zu messen, wobei die Sensoranordnung kostengünstig herstellbar ist.

[0023] Die Lösung der Aufgabe ist durch die Merkmale des Anspruchs 1 definiert. Gemäss der Erfindung basieren die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren auf einer Dünnschichtstruktur, welche eine Mehrzahl von versetzt angeordneten p- und n-thermoelektrischen Schenkeln umfasst, wobei die thermoelektrisch aktiven Komponenten Verbindungen aus Bismut, Antimon, Tellur und/oder Selen umfassen. Ein von den mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren zu einem bestimmten Zeitpunkt erfassbares Probenvolumen der ersten Aufnahme beträgt 0.02 ml oder weniger. Die ersten Sensorflächen der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren sind derart flächig ausgebildet, dass sie mindestens einer Projektionsfläche des Probenvolumens auf den jeweiligen ersten thermoelektrischen Sensoren entsprechen.

[0024] Diese Sensoranordnung ist für ein Kalorimeter, insbesondere ein differenzielles Kalorimeter, geeignet. Sie hat den Vorteil, dass bereits bekannte - für diese Anwendung bisher allerdings nicht eingesetzte - thermoelektrische Sensoren hoher Empfindlichkeit verwendet werden können, welche kommerziell erhältlich und somit bereits getestet sind. Beispielsweise kann es sich dabei um thermoelektrische Generatoren vom Typ MPG-D651 von der Firma Micropelt GmbH in Freiburg, Deutschland, handeln. Dies reduziert die Produktionskosten für das Kalorimeter. Zudem hat die Sensoranordnung den Vorteil, dass sehr kleine Probenvolumen untersucht werden können, ohne dass dabei auf eine dreidimensionale Sensoranordnung verzichtet werden muss. Dies verhindert Messfehler, welche bei der Verwendung einer zweidimensionalen Sensoranordnung auftreten können, wenn die Probe nicht schichtartig dünn ist, da dann die Temperatur nur in einem Teilbereich der Probe gemessen wird. Diese Vorteile werden dadurch untermauert, dass auf kostengünstige Art und Weise ein Kalorimeter mit einer Sensibilität von 1.75 nV/nW, einer Messunsicherheit infolge thermischen Rauschens von ± 8 nW (bei einer Betriebstemperatur von 100 °C) und einer Zeitkonstanten von weniger als 10 Sekunden erreicht wird. Die Lösung der Aufgabe eignet sich daher besonders für Anwendungen im Bereich der Biochemie, wenn beispielsweise Proteine oder Polymerase-Kettenreaktionen untersucht werden sollen, in der Pharmakologie, wenn Lipidmembranen (beispielsweise Gel- zu Flüssigkeitsübergänge) untersucht werden sollen, in der Medizin, wenn beispielsweise Antikörper-/Antigen-Wechselwirkungen, Blutgruppendiagnostik oder Zelladhäsion auf Implantaten untersucht werden sollen, in der Kosmetik, der Pharmazeutik oder der Diagnostik.

[0025] Vorzugsweise ist die erste Aufnahme durch eine Temperaturnausgleichsmasse und ein darin aufgenommenes Durchflussröhrchen oder eine darin aufgenommene Kapillare, durch eine Temperaturnausgleichsmasse und einen darin einsetzbaren Probenbehälter oder durch eine Temperaturnausgleichsmasse und eine darin eingesetzte Mischkammer ausgebildet. Dies hat den Vorteil, dass Messungen an einer durchfliessenden Probe bzw. an einer nicht fliessenden Probe durchgeführt werden können, wobei dieselbe Temperaturnausgleichsmasse der Aufnahme verwendbar ist. Dadurch wird eine optimale Kalibrierung des Geräts erheblich vereinfacht. Zudem besitzen beide Messmoden dieselbe Auflösung, was für komplementäre Messungen sehr vorteilhaft ist. Die Möglichkeit zum Einsetzen einer Mischkammer hat den weiteren Vorteil, dass eine chemische Reaktion bei der Mischung von mindestens zwei zusammengeführten Substanzen messbar wird. Dies kann sowohl in einer Durchflussgeometrie als auch bei einer Probenbehältergeometrie geschehen. Im ersten Fall muss einzig beachtet werden, dass die gemischten Substanzen nicht vor Beendigung der chemischen Reaktion bereits aus dem Messbereich herausgeflossen sind. Daher bestehen Limitationen betreffend einer Fließgeschwindigkeit der Substanzen und einer Wegstrecke, innerhalb welcher mittels der Sensoranordnung Energieänderungen in der Probe bestimmt werden können. Ansonsten ist die Geometrie der verwendeten Mischkammer frei wählbar. So können beispielsweise mehr als zwei Substanzen gemischt werden, ohne dass irgendwelche Nachteile für die Sensoranordnung entstehen würden.

[0026] Als Alternative kann auch eine erste Aufnahme verwendet werden, in deren Temperaturnausgleichsmasse einzig ein Durchflussröhrchen, eine Kapillare oder einzig ein Probenbehälter oder eine Mischkammer einsetzbar ist.

[0027] Bevorzugt ist das Durchflussröhrchen, die Kapillare, der Probenbehälter oder die Mischkammer auswechselbar. Dies hat den Vorteil, dass weder das Durchflussröhrchen, die Kapillare, der Probenbehälter noch die Mischkammer reinigbar sein müssen. Besonders bei kleinem Probenvolumen ist dies von Vorteil, da dort eine gute Reinigung fast unmöglich ist. Zudem können dadurch auch Proben gemessen werden, welche generell Rückstände in einem Durchflussröhrchen, einer Kapillare, einem Probenbehälter oder einer Mischkammer zurücklassen. Alternativ zum auswechselbaren Durchflussröhrchen, zur auswechselbaren Kapillare, zum auswechselbaren Probenbehälter oder zur auswechselbaren Mischkammer kann auch die ganze erste Aufnahme auswechselbar gebaut sein oder aber gänzlich auf eine Auswechselbarkeit verzichtet werden. Letzteres ist aufgrund der einfacheren Konstruktion kostengünstiger und kann je nach Verwendung vorteilhaft sein. So zum Beispiel, wenn mit einem entsprechenden Gerät nur eine einzige Probenart gemessen werden soll, welche sich leicht wieder aus dem Durchflussröhrchen, der Kapillare, dem Probenbehälter oder der Mischkammer schütten, spülen bzw. reinigen lässt.

[0028] Vorteilhafterweise weist die erste Aufnahme eine Symmetrieachse auf, welche in der Mitte eines Querschnitts des Durchflussröhrchens oder der Kapillare parallel zum Durchflussröhrchen oder der Kapillare verläuft oder welche senkrecht zu einer Öffnung des Probenbehälters oder der Mischkammer steht und durch die Mitte der Öffnung des Probenbehälters oder der Mischkammer verläuft. Bei der entsprechenden Symmetrie kann es sich um eine Spiegel-, insbesondere aber um eine Drehsymmetrie, zum Beispiel um eine drei-, vier- oder fünfzählige Drehsymmetrie, handeln. Eine solche Symmetrie hat den Vorteil, dass die thermoelektrischen Sensoren symmetrisch um die erste Aufnahme herum angeordnet werden können. Als Alternative besteht auch die Möglichkeit, dass die erste Aufnahme entweder eine Symmetrieachse senkrecht zum Durchflussröhrchen, zur Kapillare oder parallel zur Öffnung des Probenbehälters oder der Mischkammer steht oder gar keine Symmetrieachse aufweist.

[0029] Bevorzugt umfassen die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren kristalline Halbleiterschichten. Dies hat den Vorteil, dass die thermoelektrischen Sensoren gut definierte physikalische Eigenschaften aufweisen und dennoch kostengünstig und in grosser Zahl produziert werden können. Alternativ dazu können die thermoelektrischen Sensoren auch aus polykristallinen oder amorphen Halbleiterschichten oder aus anderen Materialien gefertigt sein.

[0030] Vorzugsweise weisen die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren Kantenlängen zwischen 1.1 und 4 mm auf. Dies hat den Vorteil, dass sehr kleine Proben messbar sind. Die Kantenlängen der Sensoren können jedoch auch noch kürzer oder aber auch länger sein.

[0031] Vorzugsweise umfassen die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren drei erste thermoelektrische Sensoren, welche in einem Winkel von 120° zu einander um die erste Aufnahme herum angeordnet sind. Dies hat den Vorteil, dass aufgrund der Symmetrie der Anordnung Messfehler reduziert werden.

[0032] Es besteht auch die Möglichkeit, dass die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren zwei, vier oder mehr erste thermoelektrische Sensoren umfassen. Je nach Anzahl der ersten thermoelektrischen Sensoren besteht die Möglichkeit, die Sensoren in einer anderen Symmetrie um die erste Aufnahme herum anzuordnen. Unabhängig von der Anzahl der ersten thermoelektrischen Sensoren besteht aber auch die Möglichkeit, die Sensoren nicht-symmetrisch um die erste Aufnahme herum anzuordnen oder die Sensoren nur einseitig an der ersten Aufnahme anzuordnen.

[0033] Vorteilhafterweise sind die ersten Sensorflächen der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren parallel zur Symmetrieachse der ersten Aufnahme ausgerichtet. Diese Symmetrie ist ebenfalls geeignet, um Messfehler zu reduzieren. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, beispielsweise einen der mindestens zwei thermoelektrischen Sensoren senkrecht auf die Symmetrieachse der ersten Aufnahme anzuordnen und den Rest der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren parallel zur Symmetrieachse der ersten Aufnahme anzuordnen. Als weitere Alternative sind zudem weitere, symmetrische oder nicht-symmetrische Anordnungen der Sensoren denkbar.

[0034] Vorzugsweise ist ein Weg eines Wärmeflusses von oder zu der ersten Aufnahme nur über die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren führend ausgebildet. Dies hat den Vorteil, dass der Wärmefluss von oder zu der Probe durch die thermoelektrischen Sensoren optimal registrierbar ist und dass dadurch Messfehler reduziert werden. Aufgrund dieser Brückenfunktion der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren besitzt die vorteilhafte Anordnung mit drei ersten thermoelektrischen Sensoren, welche in einem Winkel von 120° zueinander um die erste Aufnahme herum angeordnet sind, zudem den Vorteil, dass eine grösstmögliche Stabilität der Sensoranordnung gewährleistet wird, da das Gewicht der ersten Aufnahme symmetrisch an den drei ersten thermoelektrischen Sensoren lagert. Dieser Stabilitätsvorteil besteht auch bei einer anderen Anzahl von ersten thermoelektrischen Sensoren, wenn die Sensoren symmetrisch um die erste Aufnahme herum angeordnet sind.

[0035] Alternativ zu einer solchen Sensoranordnung besteht jedoch auch die Möglichkeit, die Sensoren so auszuordnen, dass der Wärmefluss von oder zu der Aufnahme auch noch über andere Wege führen kann.

[0036] Bevorzugt sind Signale der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren für eine Signalverarbeitung aufaddierbar. Da der Weg des Wärmeflusses von oder zu der ersten Aufnahme vorzugsweise nur über die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren führend ausgebildet ist, hat dies den Vorteil, dass Temperaturänderungen der ersten Aufnahme auf einfachste Art und Weise optimal erfasst werden können, da keine aufwändige Verkabelung oder Schaltung der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren benötigt wird. Dadurch wird die Produktion eines Kalorimeters mit der entsprechenden Sensoranordnung kostengünstiger und ökonomisch.

[0037] Vorzugsweise umfasst die Sensoranordnung eine zweite Aufnahme, welche identisch zur ersten Aufnahme ist. Dies hat den Vorteil, dass durch die Sensoranordnung differenzielle Kalorimetriemessungen ermöglicht werden. Alternativ dazu besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass die Sensoranordnung bloss eine erste Aufnahme umfasst.

[0038] Vorteilhafterweise ist die zweite Aufnahme von gleich vielen zweiten thermoelektrischen Sensoren umgeben wie die erste Aufnahme von mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren umgeben ist. Dies hat den Vorteil, dass einfach interpretierbare Vergleiche zwischen den Messwerten, welche an der ersten Aufnahme gemessen wurden und welche an der zweiten Aufnahme gemessen wurden, ermöglicht werden. Dies ist besonders für differenzielle Kalorimetriemessungen vorteilhaft. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, eine andere Anzahl von zweiten thermoelektrischen Sensoren um die zweite Aufnahme anzuordnen. Falls differenzielle Kalorimetriemessungen durchgeführt werden sollen, so ist es in diesem Fall jedoch nötig, dass die Signale der ersten und der zweiten thermoelektrischen Sensoren unterschiedlich gewichtet werden. Dies führt zu einem Mehraufwand bei der Kalibration und kann zu systematischen Messfehlern führen.

[0039] Bevorzugt sind die zweiten thermoelektrischen Sensoren baugleich zu den mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren, ist eine Anordnung der zweiten thermoelektrischen Sensoren um die zweite Aufnahme identisch zu einer Anordnung der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren um die erste Aufnahme, ist ein Weg eines Wärmeflusses von oder zu der zweiten Aufnahme nur über die zweiten thermoelektrischen Sensoren führend ausgebildet und ist eine Signalerfassung von Signalen der zweiten thermoelektrischen Sensoren baugleich mit einer Signalerfassung der Signale der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren ausgebildet, wobei die Signale der zweiten thermoelektrischen Sensoren für eine Signalverarbeitung aufaddierbar sind. Dies hat den Vorteil, dass Messwerte, welche an der ersten Aufnahme gemessen wurden und Messwerte, welche an der zweiten Aufnahme gemessen wurden, optimal vergleichbar sind. Dies ist für differenzielle Kalorimetriemessungen äusserst vorteilhaft. Falls die einzelnen thermoelektrischen Sensoren jedoch ausreichend charakterisiert sind, so besteht auch die Möglichkeit, nicht baugleiche erste und zweite thermoelektrische Sensoren zu verwenden und auch für die erste und die zweite Aufnahme eine andere Anordnung der Sensoren zu verwenden. In diesem Fall muss jedoch darauf geachtet werden, wie die Messwerte der unterschiedlichen Anordnungen vergleichbar sind. Dies erhöht dementsprechend den Kalibrierungsaufwand.

[0040] Bevorzugt umfasst ein erfindungsgemässes Kalorimeter einen Wärmetauscher-Block mit der darin angeordneten Sensoranordnung. Dieser Wärmetauscher-Block sorgt für eine optimale Temperaturverteilung im Kalorimeter und für eine gewisse Trägheit des Kalorimeters gegenüber kurzfristig ändernden äusseren Einflüssen. Alternativ dazu kann jedoch auch ein Kalorimeter ohne Wärmetauscher-Block verwendet werden. In diesem Fall ist jedoch die äussere Isolation des Geräts noch wichtiger als sie es bei einem Gerät mit einem Wärmetauscher-Block ist.

[0041] Vorzugsweise ist durch die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren der Sensoranordnung eine einzige Verbindung zwischen der Temperatursgleichsmasse der ersten Aufnahme der Sensoranordnung und dem Wärmetauscher-Block ausgebildet. Dies hat den Vorteil, dass Änderungen der Energie in der ersten Aufnahme optimal durch eine Temperaturänderung an den mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren detektierbar sind. Alternativ dazu können jedoch auch eine oder mehrere weitere Verbindungen zwischen der ersten Aufnahme und der Temperatursgleichsmasse bestehen.

[0042] Vorteilhafterweise ist durch die zweiten thermoelektrischen Sensoren der Sensoranordnung eine einzige Verbindung zwischen der Temperatursgleichsmasse der zweiten Aufnahme der Sensoranordnung und dem Wärmetauscher-Block ausgebildet. Dies hat den Vorteil, dass Änderungen der Energie in der zweiten Aufnahme optimal durch eine Temperaturänderung an den zweiten thermoelektrischen Sensoren detektierbar ist.

[0043] Alternativ dazu können jedoch auch eine oder mehrere weitere Verbindungen zwischen der zweiten Aufnahme und der Temperatursgleichsmasse bestehen.

[0044] Vorzugsweise umfasst das Kalorimeter ein Peltier-Element zur Heizung und/oder Kühlung. Da Peltier-Elemente kommerziell erhältlich sind und durch einfaches Anlegen einer Spannung betreibbar sind, kann dadurch der Wärmetauscher-Block auf einfache und kostengünstige Art und Weise geheizt und/oder gekühlt werden. Alternativ dazu besteht aber auch die Möglichkeit, andere Heizungs- oder Kühlelemente zu verwenden. Je nach Temperaturbereich, in welchem das Kalorimeter betrieben werden soll, kann dies vorteilhaft sein.

[0045] Bevorzugt handelt es sich um ein differentiell Kalorimeter. Dies hat den Vorteil, dass die von der Probe absorbierte oder abgegebene Energie durch einfache Temperaturmessungen bestimmbar ist, ohne dass die zu- oder abgeführte Energie ebenfalls genau bestimmt werden müsste. Dies macht den Aufbau des Kalorimeters simpler, wodurch es kostengünstiger produziert werden kann.

[0046] Aus der nachfolgenden Detailbeschreibung und der Gesamtheit der Patentansprüche ergeben sich weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Merkmalskombinationen der Erfindung.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0047] Die zur Erläuterung des Ausführungsbeispiels verwendeten Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 Eine Schrägansicht der ersten Aufnahme einer erfindungsgemässen Sensoranordnung mit drei ersten thermoelektrischen Sensoren; und

Fig. 2 eine Schrägansicht der in den Wärmetauscher-Block eingebauten ersten und zweiten Aufnahme.

[0048] Grundsätzlich sind in den Figuren gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen versehen.

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0049] Fig. 1 zeigt eine Schrägansicht einer ersten Aufnahme 1.1 einer erfindungsgemässen Sensoranordnung mit drei ersten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3. Diese erste Aufnahme 1.1 umfasst eine erste geradprismatische Temperatursgleichsmasse 2.1, deren Grundriss die Form eines regelmässigen Sechsecks hat, also sechs Ecken und sechs Seitenkanten aufweist, wobei die Seitenkanten alle 3 mm lang sind. An den sechs Ecken treffen jeweils zwei der sechs Seitenkanten in einem Winkel von 60° aufeinander. Eine Höhe der ersten Temperatursgleichsmasse 2.1 beträgt 3.5 mm

und ist somit nur wenig grösser als eine Länge der Seitenkanten des sechseckigen Grundrisses der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1. In einem Zentrum der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1 führt eine runde Öffnung mit einem Durchmesser von 2 mm von einer oberen Aussenfläche der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1 senkrecht durch die erste Temperaturnausgleichsmasse 2.1 hindurch zu einer unteren Aussenfläche der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1. Horizontale Querschnitte durch die erste Temperaturnausgleichsmasse 2.1 entsprechen überall dem sechseckigen Grundriss der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1 mit der runden Öffnung, welche senkrecht durch die erste Temperaturnausgleichsmasse 2.1 führt. Die obere und die untere Aussenfläche der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1 stehen parallel zueinander und senkrecht zur Öffnung in der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1. Seitwärts weist die erste Temperaturnausgleichsmasse 2.1 sechs Seitenflächen auf, welche in einem Winkel von 60° zueinander stehen. In den horizontalen Querschnitten bilden diese Seitenflächen die sechs Seitenkanten.

[0050] In die Öffnung in der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1 ist ein erstes Durchflussröhrchen 3.1 einsetzbar und aus dieser auch wieder entfernbar. Dieses erste Durchflussröhrchen 3.1 weist wiederum eine Öffnung 4.1 mit einem Durchmesser von 0.8 mm auf, welche entlang einer Länge des ersten Durchflussröhrchens 3.1 durch das erste Durchflussröhrchen 3.1 führt. Die Länge des ersten Durchflussröhrchens 3.1 ist ein wenig grösser als die Höhe der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1. Das erste Durchflussröhrchen 3.1 überlappt die erste Temperaturnausgleichsmasse 2.1 sowohl an deren unteren als auch an deren oberen Rand.

[0051] An drei der sechs Seitenflächen der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1, welche sich jeweils nicht direkt berühren, sondern durch eine der übrigen drei Seitenflächen der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1 voneinander getrennt sind, ist jeweils ein erster thermoelektrischer Sensor 5.1, 5.2, 5.3 mit einem wärmeleitenden Klebstoff befestigt. Diese drei ersten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3 besitzen eine plättchenartige, rechteckige Form. Es handelt sich dabei um thermoelektrische Generatoren vom Typ MPG-D651 von der Firma Micropelt GmbH in Freiburg, Deutschland. Die beiden Hauptflächen der drei ersten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3 sind etwas kleiner als die Seitenflächen der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1. Sie besitzen jedoch wie die Seitenflächen der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1 zwei kürzere und zwei längere Seitenkanten. Die längeren Seitenkanten sind 3.375 mm lang und die kürzeren Seitenkanten sind 2.5 mm lang. Somit sind die kürzeren Seitenkanten grösser als der Durchmesser der Öffnung 4.1 des ersten Durchflussröhrchens 3.1.

[0052] Die drei ersten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3 sind mit einer ersten ihrer beiden Hauptflächen zentriert an den Seitenflächen der ersten Temperaturnausgleichsmasse 2.1 angebracht. Dabei sind ihre längeren Seitenkanten vertikal und ihre kürzeren Seitenkanten horizontal ausgerichtet.

[0053] Die drei ersten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3 basieren auf einer Dünnschichtstruktur, welche eine Mehrzahl von versetzt angeordneten p- und n-thermoelektrischen Schenkeln umfasst. Diese thermoelektrischen Schenkel besitzen aktive Komponenten, welche Verbindungen aus Bismut, Antimon, Tellur und/oder Selen umfassen. Wenn die beiden Hauptflächen des jeweiligen ersten thermoelektrischen Sensors 5.1, 5.2, 5.3 unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt sind, induzieren diese Komponenten eine Spannung zwischen zwei Kontakten des entsprechenden ersten thermoelektrischen Sensors 5.1, 5.2, 5.3 (nicht gezeigt). Um eine optimale Empfindlichkeit auf Temperaturschwankungen der Temperaturnausgleichsmasse 2.1 im Vergleich zur Temperatur der zweiten Hauptflächen der drei ersten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3 zu erzielen, sind die Kontakte der drei ersten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3 in Serie miteinander verbunden.

[0054] Nebst der beschriebenen ersten Aufnahme 1.1 umfasst die Sensoranordnung noch eine identische, zweite Aufnahme 1.2 (siehe Fig. 2). Diese zweite Aufnahme 1.2 umfasst eine zweite, Temperaturnausgleichsmasse 2.2 mit einer einem sechseckigen Grundriss und einer vertikalen Öffnung, ein zweites Durchflussröhrchen 3.2 mit einer längs ausgerichteten Öffnung 4.2, sowie drei zweite thermoelektrische Sensoren 5.4, 5.5, 5.6. Die Masse dieser Komponenten sind alle identisch mit denjenigen der ersten Aufnahme 1.1. Auch die Materialien, aus welchen die Komponenten gefertigt sind, sind die gleichen. So sind auch die drei zweiten thermoelektrischen Sensoren 5.4, 5.5, 5.6 baugleich zu den drei ersten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3 und ebenfalls in Serie miteinander verbunden.

[0055] Fig. 2 zeigt einen scheibenförmigen Wärmetauscher-Block 6 mit einem kreisförmigen Grundriss. Eine Dicke dieses Wärmetauscher-Blocks 6 entspricht der Höhe der ersten und der zweiten Temperaturnausgleichsmasse 2.1, 2.2. Der Wärmetauscher-Block 6 ist aus Metall gefertigt und weist somit eine hohe Wärmeleitfähigkeit auf. Sowohl die erste Aufnahme 1.1 als auch die zweite Aufnahme 1.2 sind in den Wärmetauscher-Block 6 eingebaut. Dazu weist der Wärmetauscher-Block 6 zwei sechseckige Löcher auf, welche von oben nach unten durch den Wärmetauscher-Block 6 hindurch gehen. Die Seitenkanten dieser sechseckigen Löcher sind alle gleich lang und stehen jeweils in einem Winkel von 60° aufeinander. Sie sind derart bemessen, dass jeweils ein sechseckiges Loch genau eine der ersten und zweiten Aufnahme 1.1, 1.2 aufnehmen kann und dass dabei die zweiten Hauptflächen der ersten, respektive zweiten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 Seitenwände des entsprechenden sechseckigen Lochs berühren. Damit die erste und zweite Aufnahme 1.1, 1.2 im entsprechenden sechseckigen Loch gehalten werden ohne herauszufallen und damit ein guter thermischer Kontakt vom Wärmetauscher-Block 6 über die ersten und zweiten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 zur ersten und zweiten Temperaturnausgleichsmasse 2.1, 2.2 der ersten bzw. zweiten Aufnahme 1.1, 1.2 besteht, ist ein wärmeleitender Klebstoff zwischen die ersten bzw. zweiten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 und den Wärmetauscher-Block 6 eingebracht.

[0056] Um den Wärmetauscher-Block 6 herum ist ein Gehäuse (nicht gezeigt) angeordnet, welches den Zweck hat, den Wärmetauscher-Block 6 bestmöglich vor äusseren Temperatureinflüssen zu isolieren. Daher besitzt dieses Gehäuse eine Isolationsschicht und ist bis auf vier kleine Öffnungen für die Zu- und Ableitung von Probenflüssigkeit verschliessbar. Das Gehäuse besitzt mindestens eine offenbare Klappe, durch welche der Wärmetauscher-Block 6 und die erste und die zweite Aufnahme 1.1, 1.2 erreichbar sind. Zudem sind durch diese mindestens eine offenbare Klappe das erste wie auch das zweite Durchflussröhrchen 3.1, 3.2 austauschbar. Die erste und die zweite Aufnahme 1.1, 1.2 sind nicht direkt mit dem Gehäuse verbunden, sondern werden nur vom Wärmetauscher-Block 6 gehalten. Die in Serie geschalteten drei ersten und drei zweiten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 sind je durch zwei Kabel mit der Aussenseite des Gehäuses verbunden. Durch ein Messen des Stroms, welcher im Falle eines Verbindens der jeweils zwei Kabel fliesst, kann der Temperaturunterschied zwischen den beiden Hauptflächen der drei ersten bzw. drei zweiten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 bestimmt werden. Da sich die zweiten Hauptflächen der ersten und zweiten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 dank dem Kontakt mit dem Wärmetauscher-Block 6 auf derselben Temperatur befinden, kann zudem durch ein Vergleichen der beiden Stromstärken der Temperaturunterschied zwischen der ersten Aufnahme 1.1 und der zweiten Aufnahme 1.2 bestimmt werden.

[0057] Auf einer unteren Seite des Wärmetauscher-Blocks 6 ist zwischen den beiden sechseckigen Öffnungen ein Peltier-Element festgeklebt, welches innerhalb des Gehäuses eine Temperierung des Wärmetauscher-Blocks 6 erlaubt. Um die Temperatur des Wärmetauscher-Blocks 6 zu überprüfen, ist zudem je ein elektrisches Thermometer an der unteren Seite des Wärmetauscher-Blocks 6 und an einer oberen Seite des Wärmetauscher-Blocks 6 angebracht. Durch Vergleichen der beiden Temperaturen ist ein Temperaturgradient innerhalb des Wärmetauscher-Blocks 6 feststellbar. Da der Wärmetauscher-Block 6 über eine hohe Wärmeleitfähigkeit verfügt, stellt sich innerhalb des Wärmetauscher-Blocks 6 jedoch rasch eine homogene Temperatur ein. Diese Temperatur ist durch das Peltier-Element sehr präzise steuerbar, da sich der Wärmetauscher-Block 6 isoliert im Gehäuse befindet. Durch eine Ansteuerung des Peltier-Elements und eine Temperaturkontrolle durch die beiden elektrischen Thermometer kann für eine Messung ein zeitliches Temperaturprogramm eingestellt werden, nach welchem die Temperatur kontrolliert variierbar ist. Eine Steuerung dieses Temperaturprogramms geschieht vorzugsweise durch einen Computer von ausserhalb des Gehäuses. Dazu führen Kabel vom Computer in das Gehäuse zu den beiden Thermometern und dem Peltier-Element.

[0058] Um eine Energie, welche von einer durch das erste Durchflussröhrchen 3.1 fliessenden Flüssigkeit aufgenommen oder abgegeben wird, messen zu können, ist das erste Durchflussröhrchen 3.1 mit zwei weiterführenden Röhrchen verbunden, welche je mit einer der vier kleinen Öffnungen im Gehäuse verbunden sind. Dadurch kann während einer Messung von ausserhalb des Gehäuses Flüssigkeit durch das erste Durchflussröhrchen 3.1 geschickt werden.

[0059] Um über ein geeignetes Referenzvolumen für eine Messung zu verfügen, ist das zweite Durchflussröhrchen 3.2 ebenfalls mit zwei weiterführenden Röhrchen verbunden, welche mit je einem der vier kleinen Öffnungen im Gehäuse verbunden sind. Die insgesamt vier Röhrchen, welche mit dem ersten oder zweiten Durchflussröhrchen 3.1, 3.2 verbunden sind, sind jeweils vom entsprechenden Durchflussröhrchen 3.1, 3.2 wieder entfernbar, so dass sowohl das erste als auch das zweite Durchflussröhrchen 3.1, 3.2 ersetzbar sind.

[0060] Die erfindungsgemässe Sensoranordnung ist nicht auf die oben beschriebene Ausführung beschränkt. So können beispielsweise das erste und das zweite Durchflussröhrchen 3.1, 3.2 durch eine einsetzbare Kapillare, einen einsetzbaren Probenbehälter oder eine einsetzbare Mischkammer ersetzt werden. In Fall eines einsetzbaren Probenbehälters oder einer einsetzbaren Mischkammer, welche keine Durchflussgeometrie aufweist, müssen die Proben durch die mindestens eine offenbare Klappe im Gehäuse in einen der beiden Probenbehälter füllbar und wieder daraus entfernbar sein. Falls sowohl Durchflussröhrchen, Kapillare, Probenbehälter als auch Mischkammern verwendbar sein sollen, so ändert sich an der Konstruktion weiter nichts. Einzig die Mischkammern benötigen mehrere Zulaufe, durch welche verschieden Substanzen in die Mischkammern geleitet werden können. Je nach Bedarf können dann Probenbehälter, Kapillaren, Durchflussröhrchen 3.1, 3.2 oder Mischkammern in die Öffnungen der ersten und zweiten Temperatursensoren 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 eingesetzt werden.

[0061] Falls nur Probenbehälter und/oder Mischkammern ohne Durchflussgeometrie verwendet werden sollen, so werden die insgesamt vier Röhrchen, durch welche die Durchflussröhrchen 3.1, 3.2 mit den vier kleinen Öffnungen im Gehäuse verbunden sind, sowie die vier kleinen Öffnungen im Gehäuse nicht benötigt. In diesem Fall ist es auch nicht nötig, dass die beiden sechseckigen Löcher im Wärmetauscher-Block 6 für die erste und die zweite Aufnahme 1.1, 1.2 durchgehend durch den Wärmetauscher-Block 6 ausgebildet sind. Diese Öffnungen können dann auch auf einer unteren Seite geschlossen sein. Wichtig ist einzig, dass die einzigen Kontakte zwischen der ersten bzw. zweiten Aufnahme 1.1, 1.2 und dem Wärmetauscher-Block 6 über die ersten bzw. zweiten thermoelektrischen Sensoren 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 führen.

[0062] Falls Mischkammern verwendet werden sollen, welche eine Durchflussgeometrie aufweisen, so werden mehr als die insgesamt vier Röhrchen, durch welche die Mischkammern mit den vier kleinen Öffnungen im Gehäuse verbunden sind, sowie mehr als vier kleine Öffnungen im Gehäuse benötigt. In diesem Fall werden für den Abfluss pro Mischkammer je ein Röhrchen und eine Öffnung im Gehäuse sowie für jeden der mindestens zwei Zuflüsse pro Mischkammer je eine separate Öffnung im Gehäuse und ein separates Röhrchen von der entsprechenden Öffnung zum entsprechenden Zufluss der jeweiligen Mischkammer benötigt.

[0063] Die Form der ersten und der zweiten Temperaturnausgleichsmasse 2.1, 2.2 muss nicht sechseckig sein. Sie kann beliebig sein, solange sich darin zumindest eine Öffnung für ein Durchflussröhrchen oder einen Probenbehälter befindet und solange mindestens zwei thermoelektrische Sensoren darum anordenbar sind. Dabei müssen die erste und die zweite Temperaturnausgleichsmasse 2.1, 2.2 auch nicht die gleiche Form aufweisen. Falls sie nicht die gleiche Form aufweisen, so ist jedoch der Kalibrierungsaufwand für das Kalorimeter grösser.

[0064] Der Wärmetauscher-Block 6 muss nicht eine scheibenartige Form mit einem runden Grundriss aufweisen. Er kann eine beliebige Form aufweisen. Diese kann beispielsweise darauf optimiert sein, dass sie gut in das Gehäuse passt. Sinnvoll ist bei der Form des Wärmetauscher-Blocks 6, dass sie eine Symmetrie bezüglich dem Loch mit der ersten Aufnahme 1.1 und dem Loch mit der zweiten Aufnahme 1.2 aufweisen sollte. Diese Symmetrie beinhaltet, dass der Wärmetauscher-Block 6 von beiden Aufnahmen 1.1, 1.2 aus gesehen eine gespiegelte, ansonsten aber identische Form aufweist. Des Weiteren sollte die Temperierung des Wärmetauscher-Blocks 6 von einer gleichen Distanz zur ersten Aufnahme 1.1 und zur zweiten Aufnahme 1.2 aus geschehen. Dies muss nicht mit einem am Wärmetauscher-Block 6 angebrachten Peltier-Element geschehen, sondern kann durch ein beliebiges Element bzw. mehrere Elemente geschehen, welche eine Temperaturregulierung des Wärmetauscher-Blocks 6 ermöglichen.

[0065] Um die Temperatur des Wärmetauscher-Blocks 6 zu kontrollieren, müssen nicht zwei elektrische Thermometer an der unteren bzw. oberen Seite des Wärmetauscher-Blocks 6 angebracht sein. Ein einziges elektrisches Thermometer kann ausreichen. Zwei elektrische Thermometer, welche an unterschiedlichen Stellen am Wärmetauscher-Block 6 angebracht sind, haben jedoch den Vorteil, dass ein Temperaturgradient innerhalb des Wärmetauscher-Blocks 6 identifiziert werden kann. Ein solcher verursacht systematische Messfehler und sollte daher verhindert werden. Diese systematischen Messfehler können durch eine geschickte Kopplung von mindestens zwei elektrischen Thermometern mit der Steuerung des Temperaturprogramms verhindert werden.

[0066] In der oben beschriebenen Ausführung der Sensoranordnung für ein Kalorimeter ist ein differenzielles Kalorimeter beschrieben. Dies ist nur eine mögliche Ausführungsform der erfindungsgemässen Sensoranordnung. Es besteht erfindungsgemäss auch die Möglichkeit, die Sensoranordnung für ein nicht differenzielles Kalorimeter zu verwenden, welches eine Energieänderung einer Probe nicht im Vergleich zu einem Referenzprobenvolumen, sondern absolut misst. In diesem Fall weist das Kalorimeter nur eine Aufnahme auf. Die Schwierigkeit besteht dann darin, die von der Probe aufgenommene oder abgegebene Energie zu bestimmen. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass genau bekannt ist, wie viel Energie das Peltier-Element benötigt, um den Wärmetauscher-Block 6 und die Aufnahme mit der Temperaturnausgleichsmasse um eine bestimmte Temperatur zu erwärmen. Bei einer bekannten Energiezugabe an das Peltier-Element kann dann auf der Basis der Abweichungen der gemessenen Temperatur des Wärmetauscher-Blocks 6 und der Temperaturnausgleichsmasse 2.1 von der erwarteten Temperatur auf die Energieänderung der Probe geschlossen werden.

[0067] Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Erfindung eine Sensoranordnung schafft, welche es ermöglicht, Energieänderungen in Proben mit einem sehr kleinen Volumen sehr präzise zu messen, wobei die Sensoranordnung kostengünstig herstellbar ist.

Patentansprüche

1. Sensoranordnung für ein Kalorimeter, umfassend
 - a. eine erste Aufnahme (1.1) für eine zu analysierende Probe und
 - b. mindestens zwei erste thermoelektrische Sensoren (5.1, 5.2, 5.3), wobei jeder der ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) mindestens eine erste Sensorfläche aufweist und wobei die erste Aufnahme (1.1) derart zwischen den ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) angeordnet ist, dass die ersten Sensorflächen der ersten Aufnahme (1.1) zugewandt sind, dadurch gekennzeichnet, dass
 - c. die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) auf einer Dünnschichtstruktur basieren, welche eine Mehrzahl von versetzt angeordneten p- und n-thermoelektrischen Schenkeln umfasst, wobei die thermoelektrisch aktiven Komponenten Verbindungen aus Bismut, Antimon, Tellur und/oder Selen umfassen, dass
 - d. ein von den mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) zu einem bestimmten Zeitpunkt erfassbares Probevolumen der ersten Aufnahme (1.1) 0.02 ml oder weniger beträgt und dass
 - e. die ersten Sensorflächen der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) derart flächig ausgebildet sind, dass sie mindestens einer Projektionsfläche des Probevolumens auf den jeweiligen ersten thermoelektrischen Sensor (5.1, 5.2, 5.3) entsprechen.
2. Sensoranordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Aufnahme (1.1) durch eine Temperaturnausgleichsmasse (2.1) und ein darin aufgenommenes Durchflussröhrchen (3.1) oder eine darin aufgenommene Kapillare, durch eine Temperaturnausgleichsmasse (2.1) und einen darin einsetzbaren Probenbehälter oder durch eine Temperaturnausgleichsmasse (2.1) und eine darin aufgenommene Mischkammer ausgebildet ist.
3. Sensoranordnung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Durchflussröhrchen (3.1), die Kapillare, der Probenbehälter oder die Mischkammer auswechselbar ist.

4. Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Aufnahme (1.1) eine Symmetrieachse aufweist, welche in der Mitte eines Querschnitts des Durchflussröhrchens (3.1) oder der Kapillare parallel zum Durchflussröhrchen (3.1) oder der Kapillare verläuft oder welche senkrecht zu einer Öffnung des Probenbehälters oder der Mischkammer steht und durch die Mitte der Öffnung des Probenbehälters oder der Mischkammer verläuft.
5. Sensoranordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) kristalline Halbleiterschichten umfassen.
6. Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) Kantenlängen zwischen 1.1 und 4 mm aufweisen.
7. Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) drei erste thermoelektrische Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) umfassen, welche in einem Winkel von 120° zu einander um die erste Aufnahme (1.1) herum angeordnet sind.
8. Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die ersten Sensorflächen der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) parallel zur Symmetrieachse der ersten Aufnahme (1.1) ausgerichtet sind.
9. Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Weg eines Wärmeflusses von oder zu der ersten Aufnahme (1.1) nur über die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) führend ausgebildet ist.
10. Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Signale der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) für eine Signalverarbeitung aufaddierbar sind.
11. Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch eine zweite Aufnahme (1.2), welche identisch zur ersten Aufnahme (1.1) ist.
12. Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1, 7 und 11, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Aufnahme (1.2) von gleich vielen zweiten thermoelektrischen Sensoren (5.4, 5.5, 5.6) umgeben ist wie die erste Aufnahme (1.1) von mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) umgeben ist.
13. Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die zweiten thermoelektrischen Sensoren (5.4, 5.5, 5.6) baugleich zu den mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) sind, dass eine Anordnung der zweiten thermoelektrischen Sensoren (5.4, 5.5, 5.6) um die zweite Aufnahme (1.2) identisch zu einer Anordnung der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) um die erste Aufnahme (1.1) ist, dass ein Weg eines Wärmeflusses von oder zu der zweiten Aufnahme (1.2) nur über die zweiten thermoelektrischen Sensoren (5.4, 5.5, 5.6) führend ausgebildet ist und dass eine Signalerfassung von Signalen der zweiten thermoelektrischen Sensoren (5.4, 5.5, 5.6) baugleich mit einer Signalerfassung der Signale der mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) ausgebildet ist, wobei die Signale der zweiten thermoelektrischen Sensoren (5.4, 5.5, 5.6) für eine Signalverarbeitung aufaddierbar sind.
14. Kalorimeter mit einer Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Kalorimeter nach Anspruch 14, umfassend einen Wärmetauscher-Block (6) mit der darin angeordneten Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
16. Kalorimeter nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass durch die mindestens zwei ersten thermoelektrischen Sensoren (5.1, 5.2, 5.3) der Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 eine einzige Verbindung zwischen der Temperaturnausgleichsmasse (2.1) der ersten Aufnahme (1.1) der Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 und dem Wärmetauscher-Block (6) ausgebildet ist.
17. Kalorimeter nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass durch die zweiten thermoelektrischen Sensoren (5.4, 5.5, 5.6) der Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 eine einzige Verbindung zwischen der Temperaturnausgleichsmasse (2.2) der zweiten Aufnahme (1.2) der Sensoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 und dem Wärmetauscher-Block (6) ausgebildet ist.
18. Kalorimeter nach einem der Ansprüche 14 bis 17, gekennzeichnet durch ein Peltier-Element zur Heizung und/oder Kühlung.
19. Kalorimeter nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein differentielles Kalorimeter handelt.

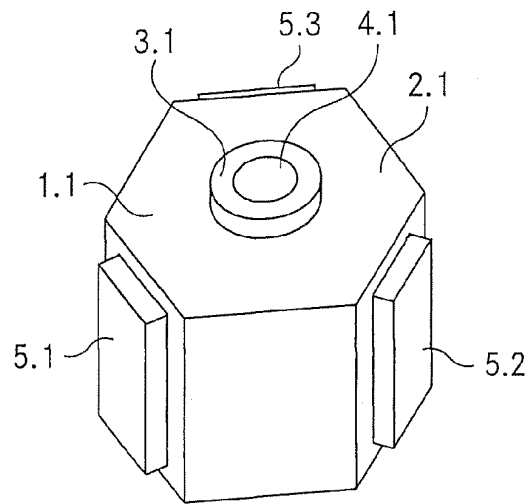


Fig. 1

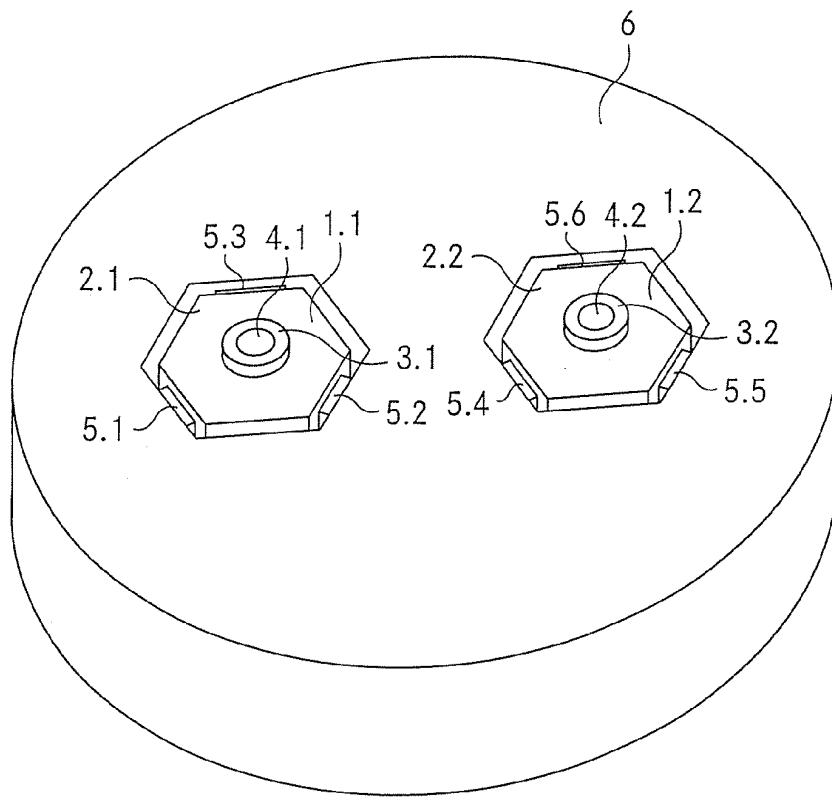


Fig. 2