

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3380903号

(P 3 3 8 0 9 0 3)

(45)発行日 平成15年 2月24日(2003.2.24)

(24)登録日 平成14年12月20日(2002.12.20)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

G01N 25/20

G01N 25/20

A

請求項の数10 (全10頁)

(21)出願番号 特願2000 - 351582(P 2000 - 351582)

(22)出願日 平成12年11月17日(2000.11.17)

(65)公開番号 特開2002 - 156345(P 2002 - 156345 A)

(43)公開日 平成14年 5月31日(2002.5.31)

審査請求日 平成12年11月17日(2000.11.17)

(73)特許権者 390014306

防衛庁技術研究本部長

東京都新宿区市谷本村町 5 番 1 号

(72)発明者 久野 九万雄

神奈川県横須賀市岩戸 4 丁目18番 1 号

(74)代理人 100067323

弁理士 西村 教光

審査官 郡山 順

(56)参考文献 特開 平10 - 160695 (J P , A)

特開 平11 - 201923 (J P , A)

特開 平 5 - 203594 (J P , A)

特開 平 4 - 184246 (J P , A)

実公 昭42 - 4070 (J P , Y 1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

G01N 25/20

(54)【発明の名称】比熱測定装置及び方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被測定試料が封入される第 1 試料セルと、
該第 1 試料セルと実質的に同一な空の第 2 試料セルと、
前記第 1 試料セル及び前記第 2 試料セルを加熱する熱源と、
前記熱源を加熱制御する熱源制御手段と、
加熱された前記第 1 試料セルの温度と前記第 2 試料セルの温度とを検出する試料セル温度検出手段と、
前記熱源の加熱状態を熱源データとして検出する熱源データ検出手段と、
前記検出された各温度及び前記熱源データを集積するデータ集積手段と、
該データ集積手段から、前記第 1 試料セルの温度と前記第 2 試料セルの温度が同一であるときの各時刻を抽出

2

し、該各時刻における前記熱源データを抽出する熱源データ抽出手段と、
前記各時刻における前記熱源の抽出熱源データと、前記第 1 及び第 2 試料セルの温度の時間的変化率と、に基づき、前記被測定試料の比熱を算出する比熱算出手段と、を具備することを特徴とする比熱測定装置。
【請求項 2】 標準試料と被測定物質とを混合した被測定試料が封入される第 1 試料セルと、
前記標準試料が封入されており、前記第 1 試料セルと実質的に同一な第 2 試料セルと、
前記第 1 試料セル及び前記第 2 試料セルを加熱する熱源と、
前記熱源を加熱制御する熱源制御手段と、
加熱された前記第 1 試料セルの温度と前記第 2 試料セルの温度とを検出する試料セル温度検出手段と、

前記熱源の加熱状態を熱源データとして検出する熱源データ検出手段と、

前記検出された各温度及び前記熱源データを集積するデータ集積手段と、

該データ集積手段から、前記第 1 試料セルの温度と前記第 2 試料セルの温度が同一であるときの各時刻を抽出し、該各時刻における前記熱源データを抽出する熱源データ抽出手段と、

前記各時刻における前記熱源の抽出熱源データと、前記第 1 及び第 2 試料セルの温度の時間的変化率と、に基づき、前記被測定試料中の前記被測定物質の比熱を算出する比熱算出手段と、を具備することを特徴とする比熱測定装置。

【請求項 3】 前記熱源データは前記熱源の温度であり、熱源データ検出手段は前記熱源の温度を検出する温度検出素子であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の比熱測定装置。

【請求項 4】 前記熱源データは前記熱源からの熱放射エネルギーであり、熱源データ検出手段は前記熱放射エネルギーを検出する熱放射検出器であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の比熱測定装置。

【請求項 5】 前記第 1 試料セルは複数設けられていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の比熱測定装置。

【請求項 6】 被測定試料が封入された第 1 試料セルと、該第 1 試料セルと実質的に同一な空の第 2 試料セルと、を熱源により加熱し、

加熱された前記第 1 試料セルの温度と前記第 2 試料セルの温度と前記熱源の加熱状態を示す熱源データとを連続的に検出し、

前記各温度及び前記熱源データを集積し、

前記第 1 試料セルの温度と前記第 2 試料セルの温度が同一であるときの各時刻を抽出して、該各時刻における前記熱源データを抽出し、

前記各時刻における前記熱源の抽出熱源データと、前記第 1 及び第 2 試料セルの温度の時間的変化率と、に基づき、前記被測定試料の比熱を算出する比熱測定方法。

【請求項 7】 標準試料と被測定物質とを混合した被測定試料が封入された第 1 試料セルと、前記標準試料が封入され、前記第 1 試料セルと実質的に同一な空の第 2 試料セルと、を熱源により加熱し、

加熱された前記第 1 試料セルの温度と前記第 2 試料セルの温度と前記熱源の加熱状態を示す熱源データとを連続的に検出し、

前記各温度及び前記熱源データを集積し、

前記第 1 試料セルの温度と前記第 2 試料セルの温度が同一であるときの各時刻を抽出して、該各時刻における前記熱源データを抽出し、

前記各時刻における前記熱源の抽出熱源データと、前記第 1 及び第 2 試料セルの温度の時間的変化率と、に基づ

き、前記被測定試料中の前記被測定物質の比熱を算出する比熱測定方法。

【請求項 8】 前記熱源データは前記熱源の温度であることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の比熱測定方法。

【請求項 9】 前記熱源データは前記熱源からの熱放射エネルギーであることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の比熱測定方法。

【請求項 10】 前記第 1 試料セルは複数設けられていることを特徴とする請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載の比熱測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体、液体、粉体等の被測定試料の温度や熱放射エネルギーを一定のプログラムに従って変化させながら、その試料を熱分析する比熱測定装置及び方法であり、特に、熱源の温度や熱放射エネルギーに基づいて熱分析し、被測定試料の比熱を測定する比熱測定装置及び方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、双子セルを用いた熱分析方法としては、示差熱分析法(DTA)と示差走査熱量測定法(DSC)が知られている。

【0003】示差熱分析法(DTA)は、一定のプログラムで加熱又は冷却するとき、2つの物質の温度差を温度(又は時間)に対して記録する技法である。すなわち、図10に示すように、試料Sと熱的に不活性な標準物質Rとをセル31、32に詰め、対照的に炉33内におく。炉33を昇(降)温させると、基準物質Tは炉33の温度に対し少し遅れて昇(降)温する。試料Sは、転移・融解・反応等のとき、定常的な昇(降)温とは異なる温度変化をする。よって、熱電対34、35により両者の温度差をとれば、試料Sの熱的变化を観察することができる。

【0004】示差走査熱量測定法(DSC)は、標準物質Rと試料Sの温度差に必要な熱エネルギーを、補助ヒータの電気エネルギーとして測定し、この結果から比熱の値を導出する方法である。

【0005】両方法は、ともに一方のセル31に熱的性質が既知である標準物質Rを詰め、他方のセル32には、未知の物質(試料S)を詰めて、未知の物質を熱分析することとされている。また、両方法は、ともに両セル31、32の熱源からの同一熱エネルギー授受の状態

で熱分析がなされる。
【0006】しかしながら、示差熱分析法(DTA)では、試料Sの熱的变化を算出するのみで、測定結果として試料Sの比熱を測定することができない。また、示差走査熱量測定法(DSC)では、装置に両セルの温度差を打ち消すための別の補助熱源(補助電気ヒータ)を取り付ける必要がある。したがって、装置が大がかりになり、また、補助電気ヒータからの放熱や銅線を通して散

逸するエネルギーにより測定誤差が生じることとなる。更に、上記両方法では、試料 S の他に標準物質 R をも使用するため、測定に手間がかかり、コストがかかることとなる。

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】 本発明は、上記欠点を除くためになされたものであって、その目的とするところは、熱源の温度を用いることにより、被測定試料の比熱の測定が容易な比熱測定装置及び方法を提供することにある。特に、基準試料や補助熱源を使用せず、低コストで高精度な測定を可能にすることにある。

【 0 0 0 8 】 また他の目的は、標準試料と、標準試料を溶媒とする被測定試料（溶液）と、を用いることにより、被測定試料に含まれている溶質の比熱を容易に測定することにある。

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段 】 請求項 1 記載の比熱測定装置は、被測定試料 S が封入される第 1 試料セル 7 と、該第 1 試料セル 7 と実質的に同一な空の第 2 試料セル 8 と、前記第 1 試料セル 7 及び前記第 2 試料セル 8 を加熱する熱源 3 と、前記熱源 3 を加熱制御する温度制御手段 1 3 と、加熱された前記第 1 試料セル 7 の温度 $T_s(T's)$ と前記第 2 試料セル 8 の温度 $T_{so}(T'so)$ を検出する試料セル温度検出手段 9 と、前記熱源 3 の加熱状態を熱源データとして検出する熱源データ検出手段 1 0 と、前記検出された各温度 $T_s(T's)$ 、 $T_{so}(T'so)$ 及び前記熱源データを集積するデータ集積手段 1 4 と、該データ集積手段 1 4 から、前記第 1 試料セル 7 の温度 $T_s(T's)$ と前記第 2 試料セル 8 の温度 $T_{so}(T'so)$ が同一であるときの各時刻 $t_1(t'_1)$ 、 $t_2(t'_2)$ を抽出し、該各時刻 $t_1(t'_1)$ 、 $t_2(t'_2)$ における前記熱源 3 の熱源データを抽出する熱源データ抽出手段 1 5 と、前記各時刻 $t_1(t'_1)$ 、 $t_2(t'_2)$ における熱源 3 の抽出熱源データと、両試料セル 7、8 の温度の時間的変化率 $dT_s/dt(dT'_s/dt)$ 、 $dT_{so}/dt(dT'_{so}/dt)$ に基づき、前記被測定試料 S の比熱 C_M を算出する比熱算出手段 1 6 と、を具備することを特徴とする。

【 0 0 1 0 】 請求項 2 記載の比熱測定装置は、標準試料 R と被測定物質 B とを混合した被測定試料 S' が封入される第 1 試料セル 7 と、前記標準試料 R が封入されており、前記第 1 試料セル 7 と実質的に同一な第 2 試料セル 8 と、前記第 1 試料セル 7 及び前記第 2 試料セル 8 を加熱する熱源 3 と、前記熱源 3 を加熱制御する温度制御手段 1 3 と、加熱された前記第 1 試料セル 7 の温度 $T_s(T's)$ と前記第 2 試料セル 8 の温度 $T_{so}(T'so)$ を検出する試料セル温度検出手段 9 と、前記熱源 3 の加熱状態を熱源データとして検出する熱源データ検出手段 1 0 と、前記検出された各温度 $T_s(T's)$ 、 $T_{so}(T'so)$ 及び前記熱源データを集積するデータ集積手段 1 4 と、該データ集積手段 1 4 から、前記第 1 試料セル 7 の

温度 $T_s(T's)$ と前記第 2 試料セル 8 の温度 $T_{so}(T'so)$ が同一であるときの各時刻 $t_1(t'_1)$ 、 $t_2(t'_2)$ を抽出し、該各時刻 $t_1(t'_1)$ 、 $t_2(t'_2)$ における前記熱源 3 の熱源データを抽出する熱源データ抽出手段 1 5 と、前記各時刻 $t_1(t'_1)$ 、 $t_2(t'_2)$ における熱源 3 の抽出熱源データと、両試料セル 7、8 の温度の時間的変化率 $dT_s/dt(dT'_s/dt)$ 、 $dT_{so}/dt(dT'_{so}/dt)$ に基づき、前記被測定試料 S' 中の前記被測定物質の B 比熱 C_b を算出する比熱算出手段 1 6 と、を具備することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】 請求項 3 記載の比熱測定装置は、請求項 1 又は 2 記載の比熱測定装置において、前記熱源データは前記熱源 3 の温度 $T(T')$ であり、熱源データ検出手段 1 0 は前記熱源 3 の温度 T を検出する温度検出素子であることを特徴とする。したがって、熱源データ抽出手段 1 5 では、前記各時刻 $t_1(t'_1)$ 、 $t_2(t'_2)$ における熱源 3 の温度 $T_h(T'h)$ 、 $T_{ho}(T'ho)$ が抽出される。

【 0 0 1 2 】 請求項 4 記載の比熱測定装置は、請求項 1 又は 2 記載の比熱測定装置において、前記熱源データは前記熱源 3 からの熱輻射エネルギー W であり、熱源データ検出手段 1 0 は前記熱輻射エネルギー W を検出する熱輻射検出器であることを特徴とする。したがって、熱源データ抽出手段 1 5 では、前記各時刻 $t_1(t'_1)$ 、 $t_2(t'_2)$ における熱源 3 の熱輻射エネルギー $W_h(W'h)$ 、 $W_{ho}(W'ho)$ が抽出される。

【 0 0 1 3 】 請求項 5 記載の比熱測定装置は、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の比熱測定装置において、前記第 1 試料セルは複数設けられていることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】 請求項 6 記載の比熱測定方法は、被測定試料 S が封入される第 1 試料セル 7 と、該第 1 試料セル 7 と実質的に同一な空の第 2 試料セル 8 と、を熱源 3 で加熱し、加熱された前記第 1 試料セル 7 の温度 $T_s(T's)$ と前記第 2 試料セル 8 の温度 $T_{so}(T'so)$ と前記熱源 3 の加熱状態を熱源データとを検出し、前記検出された各温度 $T_s(T's)$ 、 $T_{so}(T'so)$ 及び前記熱源データを集積し、前記第 1 試料セル 7 の温度 T_s と前記第 2 試料セル 8 の温度 T_{so} が同一であるときの各時刻 $t_1(t'_1)$ 、 $t_2(t'_2)$ を抽出し、該各時刻 $t_1(t'_1)$ 、 $t_2(t'_2)$ における前記熱源 3 の熱源データを抽出し、前記各時刻 $t_1(t'_1)$ 、 $t_2(t'_2)$ における熱源 3 の抽出熱源データと、両試料セル 7、8 の温度の時間的変化率 $dT_s/dt(dT'_s/dt)$ 、 $dT_{so}/dt(dT'_{so}/dt)$ に基づき、前記被測定試料 S の比熱 C_M を算出することを特徴とする。

【 0 0 1 5 】 請求項 7 記載の比熱測定方法は、標準試料 R と被測定物質 B とを混合した被測定試料 S' が封入される第 1 試料セル 7 と、前記標準試料 R が封入されており、前記第 1 試料セル 7 と実質的に同一な第 2 試料セル 8 と、を熱源 3 で加熱し、加熱された前記第 1 試料セル 7 の温度 $T_s(T's)$ と前記第 2 試料セル 8 の温度 $T_{so}(T'so)$ と前記熱源 3 の加熱状態を熱源データとを検

出し、前記検出された各温度 $T_s(T's)$, $T_{so}(T'so)$) 及び前記熱源データを集積し、前記第 1 試料セル 7 の温度 T_s と前記第 2 試料セル 8 の温度 T_{so} が同一であるときの各時刻 $t_1(t'_1)$, $t_2(t'_2)$ を抽出し、該各時刻 $t_1(t'_1)$, $t_2(t'_2)$ における前記熱源 3 の熱源データを抽出し、前記各時刻 $t_1(t'_1)$, $t_2(t'_2)$ における熱源 3 の抽出熱源データと、両試料セル 7 , 8 の温度の時間的变化率 $dT_s/dt(dT'_s/dt)$, $dT_{so}/dt(dT'_{so}/dt)$ に基づき、前記被測定試料 S' 中の前記被測定物質 B の比熱 C_b を算出することを特徴とする。

【 0 0 1 6 】 請求項 8 記載の比熱測定方法は、請求項 6 又は 7 記載の比熱測定方法において、前記熱源データは前記熱源 3 の温度 $T(T')$ であることを特徴とする。したがって、各時刻 $t_1(t'_1)$, $t_2(t'_2)$ においては熱源 3 の温度 $T_h(T'h)$, $T_{ho}(T'ho)$ が抽出される。

【 0 0 1 7 】 請求項 9 記載の比熱測定方法は、請求項 6 又は 7 記載の比熱測定方法において、前記熱源データは前記熱源 3 からの熱輻射エネルギー W であることを特徴とする。したがって、各時刻 $t_1(t'_1)$, $t_2(t'_2)$ においては熱源 3 の熱輻射エネルギー $W_h(W'h)$, $W_{ho}(W'ho)$ が抽出される。

【 0 0 1 8 】 請求項 1 0 記載の比熱測定方法は、請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載の比熱測定方法において、前記第 1 試料セルは複数設けられていることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

【 発明の実施の形態 】 図 1 は本発明による比熱測定装置 1 の実施の形態を示す概略ブロック構成図である。真空槽 2 内には、熱源となるヒータ 3 が設けられている。ヒータ 3 は、一对の平行なセラミックス製の放熱板 4 と、電熱線 5 と、駆動回路 6 で構成されている。電熱線 5 としては、例えばシースニクロム線が用いられ、放熱板 4 の内部に敷設されている。なお、電熱線 5 は放熱板 4 (4 a , 4 b) の表面に形成してもよい。駆動回路 6 は電熱線 5 に結線されており、後述する制御部 1 1 の指令に応じて、電熱線 5 に電流を供給する。

【 0 0 2 0 】 真空槽 2 には、双子セル 7 , 8 が収納される。双子セル 7 , 8 は、ともに、パイレックス (登録商標) 硝子管 (直径 8 mm , 内径 6 mm , 長さ 3 0 mm) の両端に薄いシリコンゴム栓で封じたものである。双子セル 7 , 8 の一方 (第 1 試料セル 7) には、比熱を測定すべき被測定試料 S が封入される。他方のセル (第 2 試料セル 8) は空にしておく。

【 0 0 2 1 】 試料セル温度検出手段 9 は、例えば熱電対等の温度検出素子で構成され、ヒータ 3 により加熱された双子セル 7 , 8 の温度 $T_s(T's)$, $T_{so}(T'so)$ を所定時間連続的に検出する。また、熱源データ検出手段 1 0 も、例えば熱電対等の温度検出素子で構成され、ヒータ 3 の温度 $T(T')$ を所定時間連続的に検出する。

【 0 0 2 2 】 次に制御部 1 1 について説明する。制御部 1 1 は、不図示の CPU 等の演算処理部と、ROM , R

AM 等の記憶部と、ROM 内に格納された比熱測定プログラムからなる。なお、図 1 では、制御部 1 1 内のブロック構成を機能的の表現したものであり、例えば ROM 内に記憶された実行プログラムにより、制御部 1 1 内の各手段 1 3 ~ 1 6 に相当する機能がソフトウェア処理により実行される。

【 0 0 2 3 】 入力手段 1 2 は、例えば押しボタンスイッチ等で構成されており、このボタンを押下することで測定が開始される。

10 【 0 0 2 4 】 温度制御手段 1 3 は、CPU からの指令に基づき、ヒータ 3 を加熱冷却制御する。具体的には、CPU から温度上昇の指令を受け、ヒータ 3 の駆動回路 6 を駆動させる。駆動回路 6 は、その指令に基づき、所定量の電流を電熱線 5 に供給する。電熱線 5 の熱伝導により放熱板 4 の温度 T は、単位時間当たり所定温度、例えば 1 . 5 程度ずつ連続的に上昇する。また、冷却するときは、徐々に電流量を減らし、同様に単位時間当たり 1 . 5 ずつ下降させる。

20 【 0 0 2 5 】 データ集積手段 1 4 は、検出された各温度 T , T_s , $T_{so}(T', T's, T'so)$ を集積する。具体的には、単位時間当たり所定温度 (例えば 1 . 5) ずつプロットされたヒータ 3 の温度に対し、第 1 試料セル 7 の温度と第 2 試料セル 8 の温度をプロットして、記憶部に格納する。図 2 は、第 1 試料セル 7 , 第 2 試料セル 8 及びヒータ 3 の各温度 T , T_s , $T_{so}(T', T's, T'so)$ の時間的变化を表すグラフである。(') は温度下降時のデータである。

30 【 0 0 2 6 】 熱源データ抽出手段 1 5 は、データ集積手段 1 4 から、ヒータ 3 の温度上昇時における第 1 試料セル 7 の温度 T_s と第 2 試料セル 8 の温度 T_{so} が同一であるとき ($T_s = T_{so}$) の各時刻 t_1 , t_2 を抽出し、その各時刻 t_1 , t_2 におけるヒータ 3 の温度 T_h , T_{ho} を抽出する。具体的には、記憶部に格納された各温度データを参照して時刻 t_1 , t_2 の抽出及び温度 T_h , T_{ho} の抽出を行う。同様に、データ集積手段 1 4 から、ヒータ 3 の温度下降時における第 1 試料セル 7 の温度 $T's$ と第 2 試料セル 8 の温度 $T'so$ が同一であるとき ($T's = T'so$) の各時刻 t'_1 , t'_2 を抽出し、その各時刻 t'_1 , t'_2 におけるヒータ 3 の温度 $T'h$, $T'ho$ を抽出する。具体的には、記憶部に格納された各温度データを参照して時刻 t'_1 , t'_2 の抽出及び温度 $T'h$, $T'ho$ の抽出を行う。

40 【 0 0 2 7 】 比熱算出手段 1 6 は、データ集積手段 1 4 で集積された温度データに基づき、両試料セル 7 , 8 の温度の時間的变化率 dT_s/dt , dT_{so}/dt (dT'_s/dt , dT'_{so}/dt) を算出する。そして、ヒータ 3 の温度上昇時の抽出温度 T_h , T_{ho} , 時間的变化率 dT_s/dt , dT_{so}/dt と、ヒータ 3 の温度下降時の抽出温度 $T'h$, $T'ho$, 時間的变化率 dT'_s/dt , dT'_{so}/dt と、に基づき、被測定試料 S の比熱 C_M を算出する。算出方法は後

述する。

【 0 0 2 8 】表示手段 1 7 は、例えば C R T や液晶ディスプレイ等で構成されており、データ集積手段 1 4、熱源データ抽出手段 1 5 や比熱算出手段 1 6 からの種々の出力結果が視認可能な形態で表示されるものである。

【 0 0 2 9 】次に本実施の形態の作用について、図 3 のフローチャートを用いて説明する。まず、第 1 試料セル 7 に被測定試料 S を入れてゴム栓をする。真空槽 2 に両試料セル 7、8 を収納する。そして、真空槽 2 内部を真空にする (S T 1)。

【 0 0 3 0 】入力手段 1 2 の測定開始ボタンを押し、被測定試料 S の比熱 C_M の測定を開始する。まず、ヒータ 3 の加熱制御を行う (S T 2)。ヒータ 3 に電流を供給し、単位時間当たり 1 . 5 づつ温度を上昇させる。このときの第 1 試料セル 7 の温度 T_s と第 2 試料セル 8 の温度 T_{so} を検出して、記憶部に格納する。ヒータ 3 の温度が上限温度に達したら、電流量を減少させて、単位時間当たり 1 . 5 づつ温度を下降させる。このときの第 1 試料セル 7 の温度 T_s と第 2 試料セル 8 の温度 T_{so} を検出して、記憶部に格納する (S T 3)。

【 0 0 3 1 】記憶部から、第 1 試料セル 7 の温度 T_s と第 2 試料セル 8 の温度 T_{so} が同一であるときの時刻 t₁、t₂ を抽出する (S T 4)。各時刻 t₁、t₂ に

$$(C_M M + C_m m) \frac{dT_s}{dt} = E_h A \sigma (T_h^4 - T_s^4) - E_s A \sigma (T_s^4 - T_f^4) - \frac{dQ_s}{dt} \dots (1)$$

【 0 0 3 6 】下降時は、以下の (1 ') 式で表される。

【数 2】

【 0 0 3 7 】

$$(C'_M M + C'_m m) \frac{dT'_s}{dt} = E_h A \sigma (T_h^4 - T'_s)^4 - E_s A \sigma (T'_s - T_f)^4 - \frac{dQ'_s}{dt} \dots (1')$$

【 0 0 3 8 】また、ヒータ 3 の温度下降時において、第 2 試料セル 8 がヒータ 3 から単位時間に授受するエネルギー及び真空槽内面に放出するエネルギーの関係は、以

30 下の (2) 式で表される。

【 0 0 3 9 】

【数 3】

$$C_m m \frac{dT_{so}}{dt} = E_h A \sigma (T_{ho}^4 - T_{so}^4) - E_s A \sigma (T_{so}^4 - T_f^4) - \frac{dQ_{so}}{dt} \dots (2)$$

【 0 0 4 0 】下降時は、以下の (2 ') 式で表される。

【数 4】

【 0 0 4 1 】

$$C'_m m \frac{dT'_{so}}{dt} = E_h A \sigma (T_{ho}^4 - T'_{so})^4 - E_s A \sigma (T'_{so} - T_f)^4 - \frac{dQ'_{so}}{dt} \dots (2')$$

【 0 0 4 2 】ここで、温度はすべて絶対温度を示す。は、ステファン、ボルツマン定数である。dQ_s/dt は被測定試料 S が封入されている第 1 試料セル 7 を支持しているワイヤーを通じて散逸する熱エネルギーである。dQ_{so}/dt は空の第 2 試料セル 8 を支持しているワイヤーを通じて散逸する熱エネルギーである。M は被測定試料 S の質量、m は第 2 試料セル 8 の質量である。

【 0 0 4 3 】また、C_M はヒータ 3 の温度上昇時における被測定試料 S の比熱、C'_M はヒータ 3 の温度下降時における被測定試料 S の比熱、C_m は第 1 試料セル 7 及び第 2 試料セル 8 のセル自体の比熱である。A は試料セ

おけるヒータ 3 の温度 T_h、T_{ho} をそれぞれ抽出する (S T 5)。この両時刻 t₁、t₂ でのヒータ 3 の温度 T_h、T_{ho} は異なっている。第 1 試料セル 7 と第 2 試料セル 8 の熱容量が同一でないからである。

【 0 0 3 2 】一方、データ集積手段 1 4 で集積された温度データに基づき、両試料セル 7、8 の温度の時間的変化率 dT_s/dt、dT_{so}/dt を算出する (S T 6)。そして、抽出されたヒータ 3 の温度 T_h、T_{ho}、時間的変化率 dT_s/dt、dT_{so}/dt、被測定試料 S の質量 M、第 2 試料セル 8 の質量 m 及び第 2 試料セル 8 の比熱 C_m から、被測定試料 S の比熱 C_M を算出する (S T 7)。

【 0 0 3 3 】なお、ヒータ 3 の冷却によるヒータ 3 の温度下降時においても、S T 3 ~ S T 7 の処理が行われる。

【 0 0 3 4 】ここで、被測定試料 S の比熱 C_M の算出方法について説明する。まず、ヒータ 3 の温度 T、第 1 試料セル 7 の温度 T_s、第 2 試料セル 8 の温度 T_{so} 及び真空槽 2 内の温度 T_r とすると、ヒータ 3 の温度上昇時において、第 1 試料セル 7 がヒータ 3 から単位時間に授受するエネルギー及び真空槽 2 内面に放出するエネルギーの関係は、以下の (1) 式で表される。

【 0 0 3 5 】

【数 1】

30 下の (2) 式で表される。

【 0 0 3 9 】

【数 3】

ル 7、8 の表面積である。

【 0 0 4 4 】E_h は、第 1 試料セル 7 の熱エネルギーの授受に關与する有効放射率、E_s は第 2 試料セル 8 の熱エネルギーの授受に關与する有効放射率である。E_h と E_s は、ヒータ 3 及び試料セル 7、8 の輻射率が一定で、これらの幾何学的配置が変わらない限り、両試料セルともに同一かつ一定の値を持つものである。

【 0 0 4 5 】ここで、(1) 式と (2) 式との差から得られる (3) 式を下記に示す。

【 0 0 4 6 】

【数 5】

$$C_M = \left\{ E_h A \sigma (T_h^4 - T_{ho}^4) - C_m m \left(\frac{dT_s}{dt} - \frac{dT_{so}}{dt} \right) \right\} / M \frac{dT_s}{dt} \dots (3)$$

【 0 0 4 7 】また、ヒータ 3 の冷却による温度下降時では、(1 ') 式と (2 ') 式との差から (3 ') 式となる。

【 0 0 4 8 】
【 数 6 】

$$C'_M = \left\{ E_h A \sigma (T'_h{}^4 - T'_{ho}{}^4) - C_m m \left(\frac{dT'_s}{dt} - \frac{dT'_{so}}{dt} \right) \right\} / M \frac{dT'_s}{dt} \dots (3')$$

【 0 0 4 9 】 T_h と T_{ho} は、ヒータ 3 の温度上昇時において、それぞれ熱源データ抽出手段 1 5 により抽出されたヒータ 3 の抽出温度である。また、 T'_h と T'_{ho} は、ヒータ 3 の温度下降時において、それぞれ熱源データ抽出手段 1 5 により抽出されたヒータ 3 の抽出温度である。なお、(3) 式及び (3 ') 式では、ワイヤーから散逸するエネルギーは微小であるので無視することとする。

10 と、第 2 試料セル 8 の質量 m と、第 2 試料セル 8 の比熱 C_m がわかっているならば、ヒータ 3 の温度上昇時及び下降時のそれぞれにおいて、(3) 式及び (3 ') 式の右辺は測定結果より演算することができ、被測定試料 S の比熱 C_M を導出することが可能である。

【 0 0 5 0 】記憶部には (3) 式が格納されており、比熱測定プログラムにしたがって、(3) 式の右辺が演算される。そして温度上昇時のデータに基づく比熱 C_M (左辺) が算出される。

20 【 0 0 5 6 】次に、第 2 実施の形態について説明する。本実施の形態は、第 2 試料セル 8 に標準試料 R (例えば水 (溶媒)) を詰め、第 1 試料セル 7 に標準試料 R と被測定物質 B (例えば、リゾチーム) とが混合された被測定試料 S ' (溶質) を詰める。なお、第 1 実施の形態と装置と同一部分の説明は省略する。

【 0 0 5 1 】また、記憶部には (3 ') 式が格納されており、比熱測定プログラムにしたがって、(3 ') 式の右辺が演算される。そして温度下降時のデータに基づく比熱 C'_M (左辺) が算出される。

【 0 0 5 7 】被測定試料 S ' (溶液) の熱容量を $C_M M$ とし、溶媒 (水) の熱容量を $C_a m_a$ とし、被測定物質 B (溶質) の熱容量を $C_b M_b$ とする。これらには、以下の関係がある。

【 0 0 5 2 】そして、比熱 C_M と比熱 C'_M とを平均化して最終的に比熱 C_M を算出する。比熱 C_M は CRT 1 7 の画面上に表示される。

$$C_M M = C_a m_a + C_b M_b \dots (5) \text{ 式 (ヒータ 3 の温度上昇時)}$$

$$C'_M M = C'_a m_a + C'_b M_b \dots (5') \text{ 式 (ヒータ 3 の温度下降時)}$$

【 0 0 5 3 】なお、係数 E_h は予め算出しておく。算出方法は、空の第 2 試料セル 8 のみを用いる。ヒータ 3 で温度を上昇させた後、温度を下降させる。そして、図 4 に示すように、温度上昇時の第 2 試料セル 8 の温度 T_{so} と、温度下降時の第 2 試料セル 8 の温度 T'_{so} と、が同一となる時 ($T_{so} = T'_{so}$) の時刻 t_3 , t_4 を抽出する。この時刻 t_3 , t_4 での温度上昇時のヒータ 3 の温度 T_{ho} と、下降時のヒータ 3 の温度 T'_{ho} を抽出する。温度 T_{ho} を (2) 式に代入し、また温度 T'_{ho} を (2 ') 式に代入し、(2) 式と (2 ') 式の差を求めると、下記に示す (4) 式となる。(4) 式はすべて測定可能な量であるから、予め係数 E_h を測定しておくことができる。なお、(') は、下降時のデータを示す。

30 【 0 0 5 8 】ここで、本実施の形態の作用について図 5 のフローチャートを用いて説明する。まず、第 1 試料セル 7 に被測定試料 S ' を封入し、第 2 試料セル 8 に標準試料 R を封入して、真空槽 2 内に入れる (ST 1 ')。ST 2 ~ ST 6 までの処理は第 1 実施の形態と同様である。ST 5 , ST 6 の後は ST 7 ' に示す処理となる。ここで、ST 7 ' について説明する。

【 0 0 5 4 】
【 数 7 】

$$E_h = \frac{C_m m \left(\frac{dT_{so}}{dt} - \frac{dT'_{so}}{dt} \right)}{A \sigma (T_{ho}^4 - T'_{ho}{}^4)} \dots (4)$$

40 【 0 0 5 9 】ヒータ 3 の加熱による温度上昇時では、被測定試料 S ' が封入された第 1 試料セル 7 がヒータ 3 から単位時間に授受するエネルギー及び真空槽 2 内面に放出するエネルギーの関係は、上述した (1) 式で表される。同様に、温度下降時には (1 ') 式となる。

【 0 0 5 5 】以上のことから、被測定試料 S の質量 M

$$(C_a m_a + C_m m) \frac{dT_{sa}}{dt} = E_r A \sigma (T_{ha}^4 - T_s^4) - E_s A \sigma (T_s^4 - T_r^4) - \frac{dQ_{sa}}{dt} \dots (6)$$

【 0 0 6 0 】また、ヒータ 3 の加熱による温度上昇時では、第 2 試料セル 8 がヒータ 3 から単位時間に授受するエネルギー及び真空槽 2 内面に放出するエネルギーの関係は、以下の (6) 式で表される。

【 0 0 6 1 】
【 数 8 】

【 0 0 6 2 】同様に、温度下降時には (6 ') 式とな

50 る。

【 0 0 6 3 】

【 数 9 】

$$(C_a m_a + C_m m) \frac{dT_{sa}'}{dt} = E_h A \sigma (T_{ha}^4 - T_s^4) - E_s A \sigma (T_s^4 - T_r^4) - \frac{dQ_{sa}}{dt} \dots (6')$$

【 0 0 6 4 】 (1) 式と (6) 式との差から、熱容量の差として以下の (7) 式が得られる。

【 0 0 6 5 】

【 数 1 0 】

$$C_M M - C_a m_a = \left\{ E_h A \sigma (T_h^4 - T_{ha}^4) - (C_a m_a + C_m m) \right\} \left(\frac{dT_s}{dt} - \frac{dT_{sa}}{dt} \right) / \frac{dT_s}{dt} \dots (7)$$

【 0 0 6 6 】 また、 (1 ') 式と (6 ') 式との差から、熱容量の差として以下の (7 ') 式が得られる。

【 0 0 6 7 】

【 数 1 1 】

$$C'_M M - C'_a m_a = \left\{ E_h A \sigma (T_h^4 - T'_{ha}^4) - (C'_a m_a + C_m m) \right\} \left(\frac{dT'_s}{dt} - \frac{dT'_{sa}}{dt} \right) / \frac{dT'_s}{dt} \dots (7')$$

【 0 0 6 8 】 この (7) 式の左辺は、 (5) 式より質量 M_b の被測定物質 B の熱容量 C_b 、 M_b となる。同様に、 (7 ') 式の左辺は、 (5 ') 式より質量 M_b の被測定物質 B の熱容量 C'_b 、 M_b となる。これらをそれぞれ質量 M_b で割算して、温度上昇時と下降時の被測定物質 B (溶質) の比熱 C_b 、 C'_b を算出する。これらを平均化すれば、最終的な被測定物質 B の比熱 C_b が算出され

る。

【 0 0 6 9 】 なお、温度上昇時の被測定試料 S (溶液) の比熱 C_M は、以下の (8) 式となる。また、温度下降時の被測定試料 S (溶液) の比熱 C'_M は、以下の (8 ') 式となる。

【 0 0 7 0 】

【 数 1 2 】

$$C_M = \left\{ E_h A \sigma (T_h^4 - T_{ha}^4) - C_m m \left(\frac{dT_s}{dt} - \frac{dT_{sa}}{dt} \right) \right\} / M \frac{dT_s}{dt} + C_a m_a \frac{dT_{sa}}{dt} / M \frac{dT_s}{dt} \dots (8)$$

【 0 0 7 1 】

【 数 1 3 】

$$C'_M = \left\{ E_h A \sigma (T_h^4 - T'_{ha}^4) - C_m m \left(\frac{dT'_s}{dt} - \frac{dT'_{sa}}{dt} \right) \right\} / M \frac{dT'_s}{dt} + C_a m_a \frac{dT'_{sa}}{dt} / M \frac{dT'_s}{dt} \dots (8')$$

【 0 0 7 2 】 この結果を平均化すれば、被測定試料 S ' の比熱 C_M を算出することができる。

【 0 0 7 3 】 なお、上述の例では、熱源データ検出手段 1 0 として温度検出素子 (熱電対) を用いてヒータ 3 の温度を検出することとしていたが、ヒータ 3 から熱輻射エネルギーを被接触で検出することとしてもよい。この場合、熱電対に変えて、熱輻射検出器を設ける。そして、真空槽 2 にガラス製の赤外線透過窓を設け、ヒータ 3 から放射される熱輻射エネルギー (赤外線) を検出する。したがって、この変形例では、図 3 で示した S T 5 が、図 5 に示す S T 5 ' となる。

【 0 0 7 4 】 そして、 (3) 式、 (3 ') 式、 (4) 式、 (6) 式、 (6 ') 式、 (7) 式、 (7 ') 式、 (8) 式、 (8 ') 式の T^4_h 、 T^4_{ho} 、 T'^4_h 、 T'^4_{ho} を、それぞれ W_h / G 、 W_{ho} / G 、 W'_h / G 、 W'_{ho} / G に置き換えることにより、被測定試料の比熱 C_M や被測定物質 B の比熱 C_b を導出することができる。ここで、 W_h 、 W_{ho} 、 W'_h 、 W'_{ho} は熱輻射検出器の出力で、 G は熱輻射検出器の増幅度である。この場合において、係数 E_h は (E_h / G) に置き換える。

【 0 0 7 5 】 また、上述したいずれの実施の形態でも、ヒータ 3 に一對の平行な放熱板 4 を用いたが、図 6 に示すように、円筒状の放熱部材であってもよい。

【 0 0 7 6 】 更に、上述したいずれの実施の形態でも、被測定試料 S、 S ' が封入される第 1 試料セル 7 を 1 つとしたが、図 7 に示すように、これを複数設けた構成としてもよい。これにより、複数の異なる被測定試料 S や

溶質の比熱を同時に測定することができる。また、どの被測定試料 7 も同一測定時の第 2 試料セル 8 を基準にするため、別個に測定する場合に比し測定精度が向上する。

【 0 0 7 7 】 また、上述したいずれの実施の形態において、各試料セル 7、 8 の温度は、各試料セル 7、 8 自体の温度を測定することとしてもよく、又はその内部に封入されている試料 (被測定試料 S、 S '、 標準試料 R) に直接熱電対 9 を接触させて、試料自体の温度を直接測定することとしてもよい。

【 0 0 7 8 】 なお、上述したいずれの実施の形態においても、被測定試料 S、 S ' や被測定物質 B、 標準試料 R は、固体、液体、粉体等または、これらの中から選ばれた混合物であればどのような物質であってもよい。

【 0 0 7 9 】

【 実施例 】 次に、上述した第 1 実施の形態における、具体的な実施例について説明する。この実施例においては、パイレックス硝子管 (直径 8 mm、 内径 6 mm、 長さ 3 0 mm) の両端に薄いシリコンゴム栓で封じた試料セル 7、 8 を用いて、純水 S の比熱 C_M を測定した。2 個の試料セル 7、 8 は、放熱板 4 に囲まれた状態で、真空槽 2 内に設置される。ヒータ 3 と試料セル 7、 8 の温度は熱電対 9、 1 0 を用いて測定される。ヒータ 3 に電流を流すことで、両試料セル 7、 8 の温度を毎分 1 . 5 程度で上昇、下降させる。ヒータ 3 と両試料セル 7、 8 の温度が測定され、この結果から温度の変化率も計算される。

【 0 0 8 0 】有効放射率 E_h を予め測定するため、比熱の値の温度変化が既知であるパイレックス管を用いて測定した。なお、この値は、図 4 に示すように、ヒータ 3 の温度上昇、下降時のデータから求めることができる。(') 下降時のデータを示す。(4) 式により導出した有効放射率 E_h の値の温度変化を図 8 に示す。1 0 から 1 0 0 までほぼ一定の値を示している。

【 0 0 8 1 】水を封入した第 1 試料セル 7 と空の第 2 試料セル 8 を並べて測定し、(3) 式より温度上昇時について求めた結果を図 9 に示す。この実験結果により、本発明にかかる方法が有効に成り立つことを確認している。

【 0 0 8 2 】

【発明の効果】以上説明したように本発明による比熱測定装置及び方法では、熱源の温度を用いることにより、基準試料や補助熱源を使用することなく、被測定試料の比熱の測定が容易となる。特に補助ヒータが不要なので、コストがかからず、また、補助ヒータに電力を供給するときに生じる放熱や銅線を通して散逸するエネルギーがなく、測定誤差を抑えることができる。

【 0 0 8 3 】また、標準試料と、被測定試料と、を用いることにより、被測定試料に含まれる被測定物質の比熱を容易に測定することができる。

【 0 0 8 4 】更に、被測定試料が封入される第 1 試料セルを複数設けることにより、複数の異なる被測定試料や溶質の比熱を同時に測定することができる。また、どの被測定試料も同一測定時の第 2 試料セルを基準にするため、別個に測定する場合に比し測定精度が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明による比熱測定装置の概略ブロック構成

図である。

【図 2】ヒータを温度制御したときのヒータ及び双子セルの温度の時間的変化を示すグラフである。

【図 3】本発明の第 1 実施の形態における比熱測定装置のフローチャートである。

【図 4】ヒータを温度制御したときのヒータ及び空の第 2 試料セルの温度の時間的変化を示すグラフである。

【図 5】本発明の第 2 実施の形態における比熱測定装置のフローチャートである。

【図 6】ヒータの変形例を示す図である。

【図 7】第 1 試料セルを複数用いた例を示す図である。

【図 8】(4) 式により導出した有効放射率 E_h の温度変化を示すグラフである。

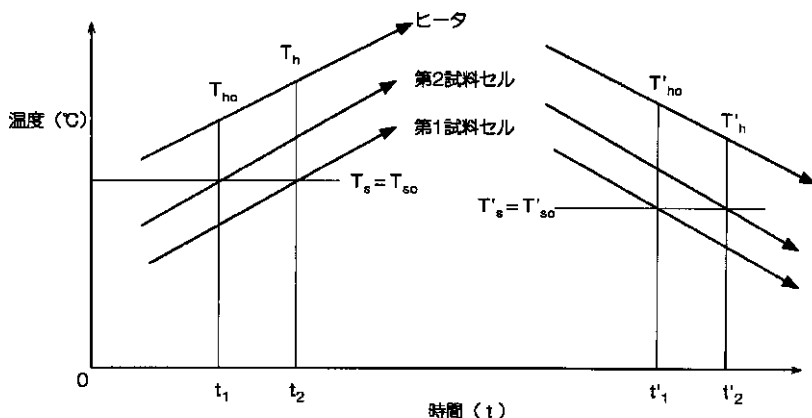
【図 9】(3) 式より温度上昇時について求めた比熱の温度変化を示すグラフである。

【図 1 0】従来の示差熱分析法 (D T A) を示す図である。

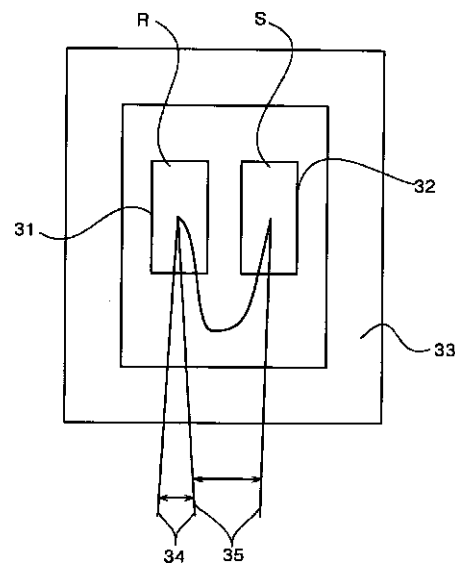
【符号の説明】

- 1...比熱測定装置, 3...熱源(ヒータ), 7...第 1 試料セル, 8...第 2 試料セル, 9...試料セル温度検出手段, 10...熱源データ検出手段, 13...温度制御手段, 14...データ集積手段, 15...熱源データ抽出手段, 16...比熱算出手段, B...被測定物質, C_u ...被測定試料 S の比熱, R...標準試料, S (S ')...被測定試料, T_s ...第 1 試料セルの温度, T_{so} ...第 2 試料セルの温度, T_h ...時刻 t_1 における熱源の温度, T_{ho} ...時刻 t_2 における熱源の温度, t_1 ...第 1 試料セルの温度と第 2 試料セルの温度が同一であるときの第 1 試料セルの時刻, t_2 ...第 1 試料セルの温度と第 2 試料セルの温度が同一であるときの第 2 試料セルの時刻

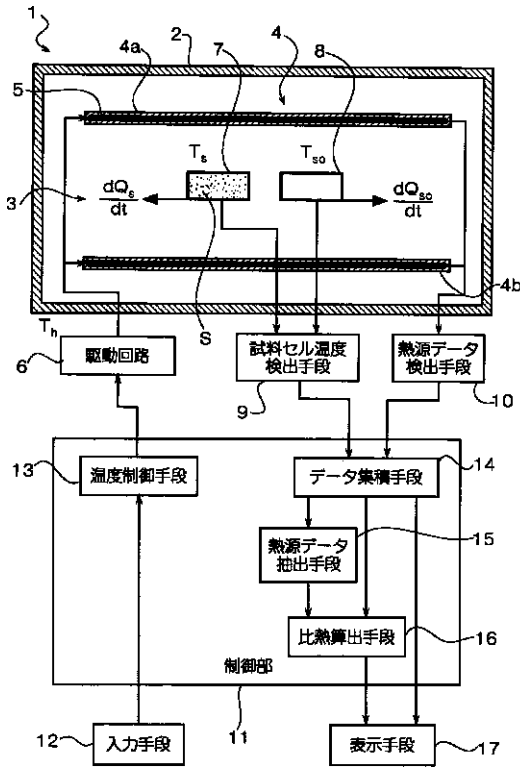
【図 2】



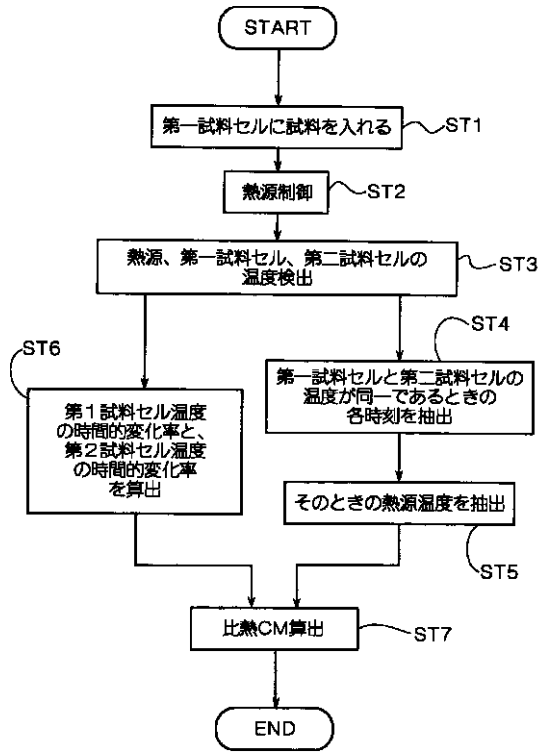
【図 1 0】



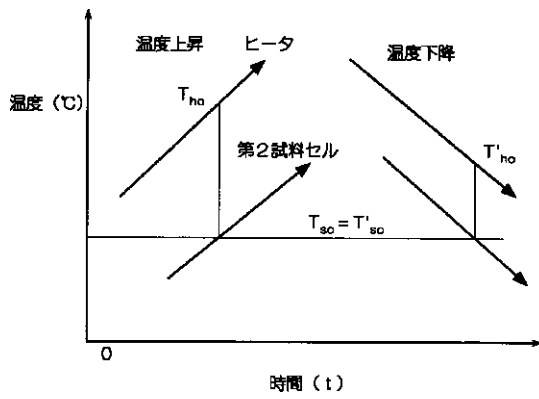
【 図 1 】



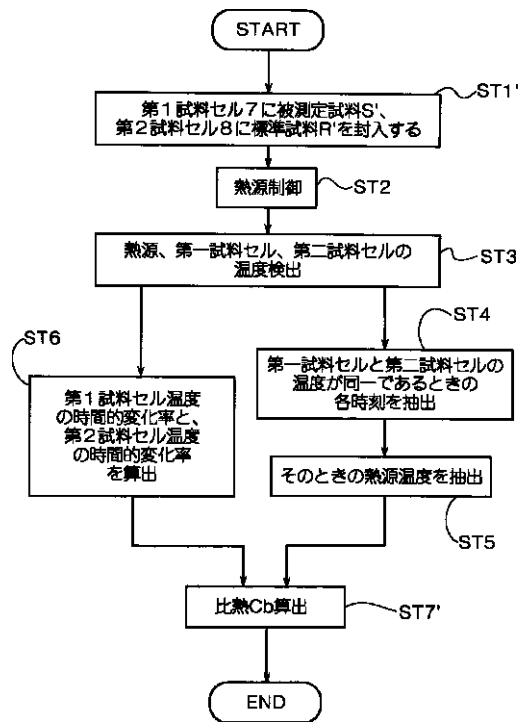
【 図 3 】



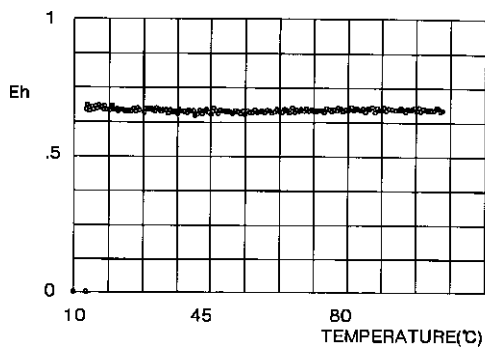
【 図 4 】



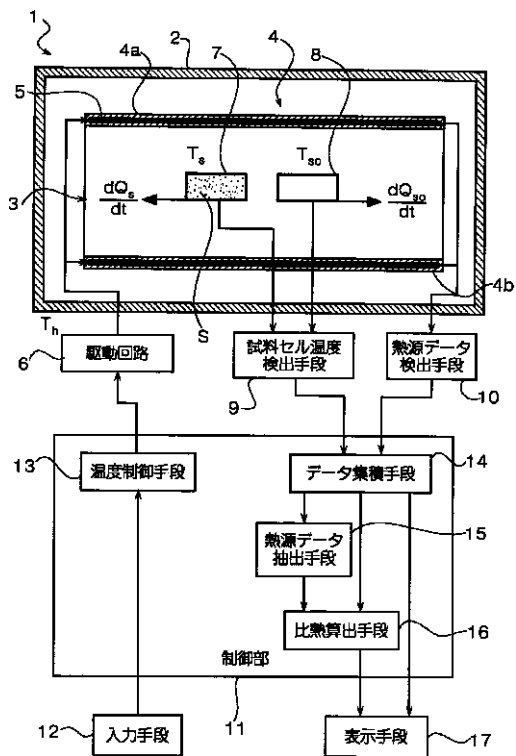
【 図 5 】



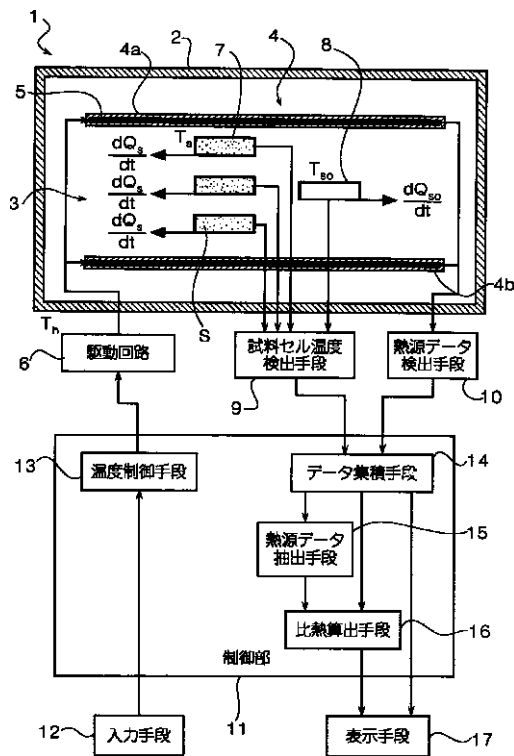
【 図 8 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 9 】

