

THERMOKINETICS Sparse Data Software (TKsd)

Evaluation of Kinetic Parameters
from Sparse, Discontinuously Collected
Thermoanalytical Data

CONTENT

AKTS 用テキスト

www.akts.com/tksd/e-learning

TABLE OF CONTENTS

高度な運動と統計モデルの選択アプローチ（AIC&BIC）に基づく 熱力学スパース・データソフトウェア（TKSD）

データの収集とインポート	3
速度論的分析	10
速度論モデルとパラメータの評価	11
統計基準AICおよびBICに従った動的モデルのランキング予測	12

PREDICTIONS

等温温度モード、時間-温度-変換（TTT）図	15
段階的温度モード	20
変調温度モード	24
世界の気象条件の気温プロファイル	25
STANAG 気候カテゴリ	26
ユーザがカスタマイズした温度モード	27
混合温度モード	29
ノイズの多いスパース・データに基づく速度論的分析	30
予測バンドの決定（例：95%信頼区間）と予測の検証	32
予測バンドによる材料特性の変化の予測 （ランダム化された温度変動条件下）	36

AKTS E-LEARNING

高度な運動と統計モデルによる選択アプローチ（AIC & BIC） に基づく熱動力学スパースデータソフトウェア（TKsd）

TKsdソフトウェアでは、とりわけ次のことが可能です。

- ▶ 少量の実験ポイントからの寿命予測
- ▶ 予測バンドの決定
- ▶ 任意の温度モードでの反応過程のシミュレーション
- ▶ 追加の実験データによる予測の検証

データの収集とインポート

少なくとも3つの温度で、少なくとも20～30の実験ポイントを収集する必要があります。

異なる温度または追加の時点での追加の実験により、速度論的分析の精度が向上します。

私たちのケーススタディでは、速度論分析に使用された実験は45、37、25、および5° Cで実行されました。

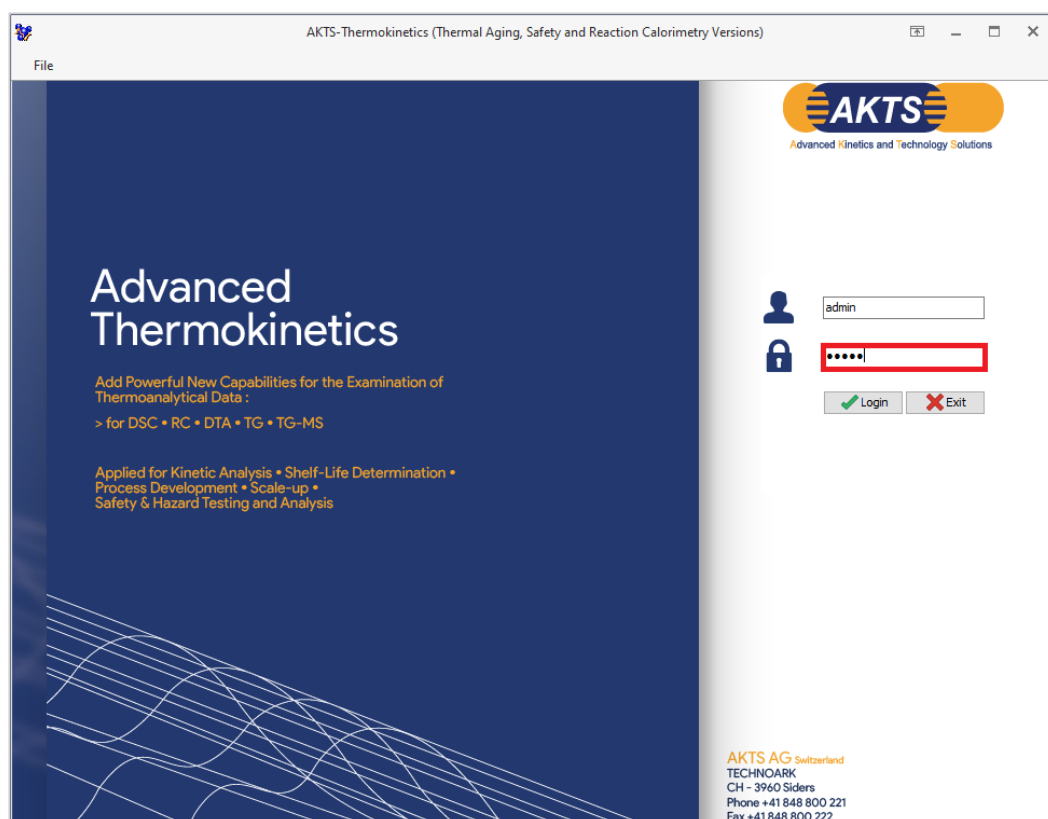


FIG. 1 - AKTS-Thermokineticsソフトウェア（TKsd）を起動するためのパスワードの導入。

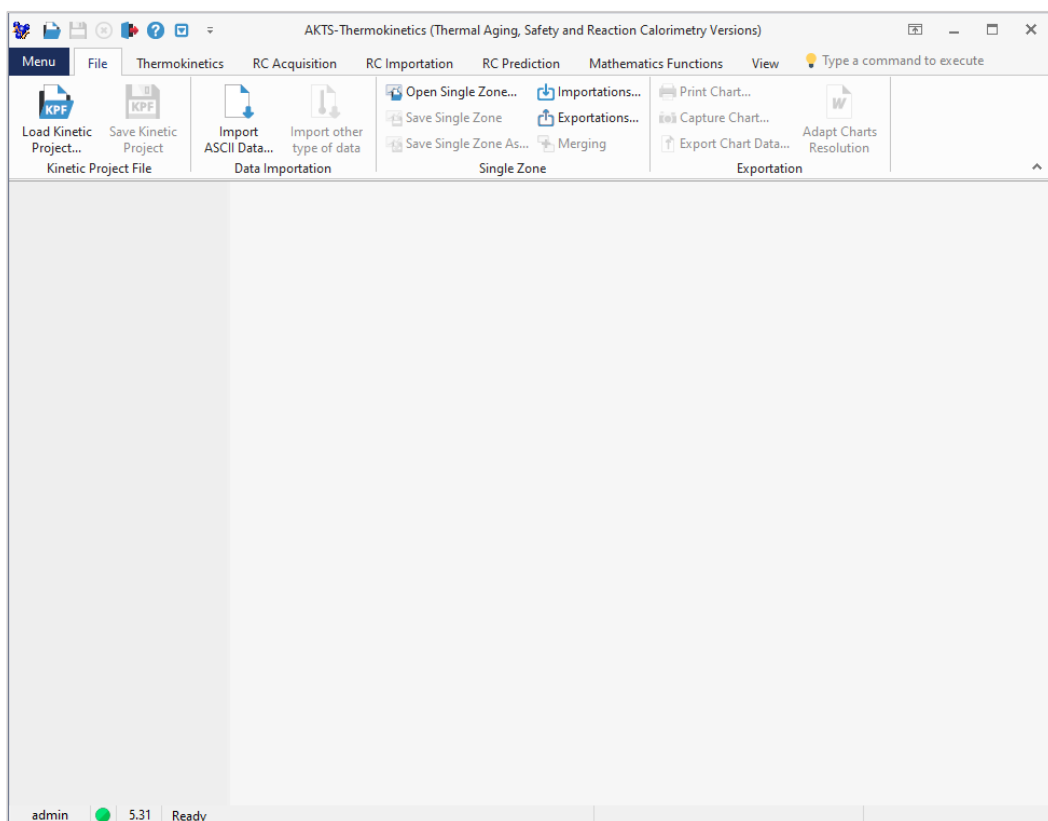


FIG. 2 – TKsd のオープニング画面

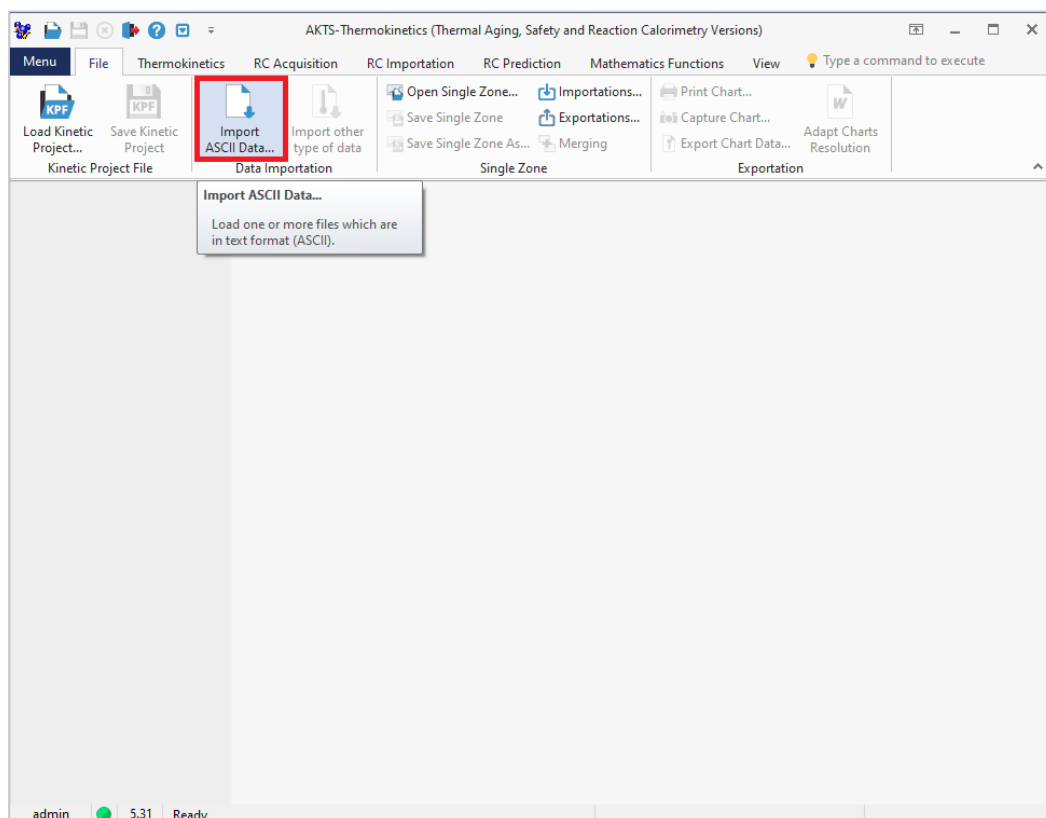


FIG. 3 - ASCIIデータ (.txt) のインポート。

ユーザは以下に関する情報を含むソースに関係なく、ASCII形式(.txtファイル)で任意データをインポートできます。

- ▶ 時間
- ▶ 温度
- ▶ 時間および/または温度および/または相対湿度の関数として変化する測定量。
- ▶ サンプルの質量、熱流、有効成分の濃度、分解生成物の量など。

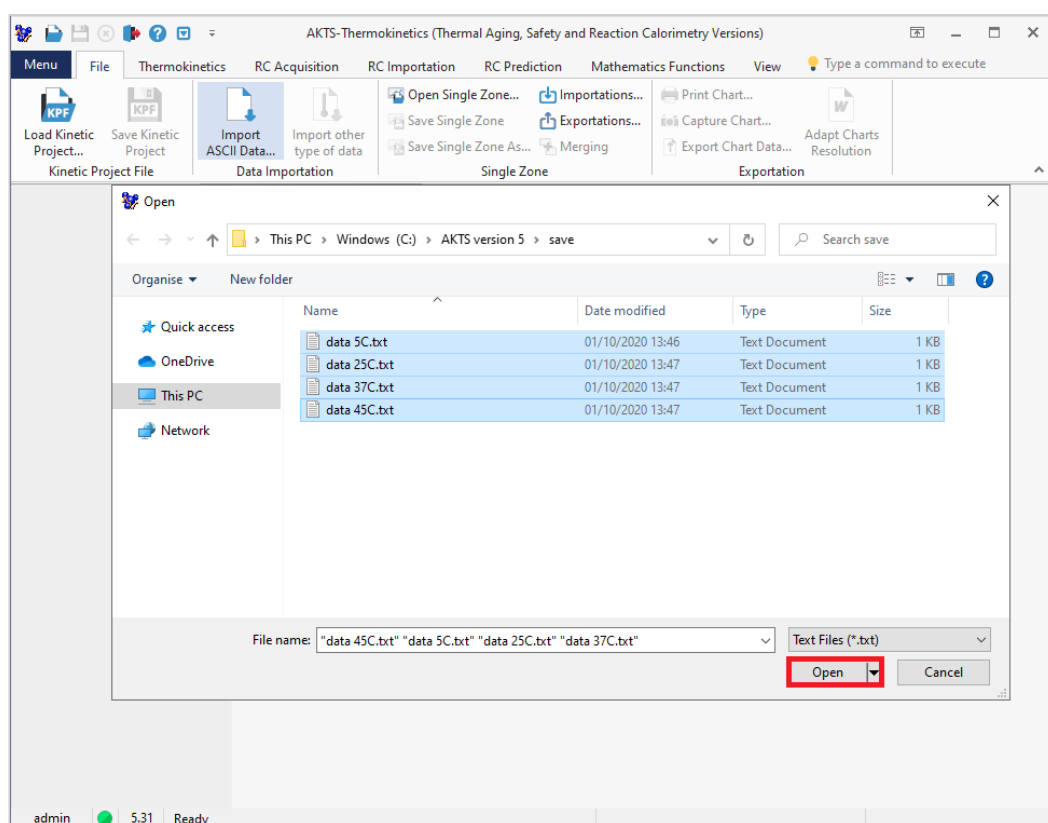


FIG. 4 - 要求されたデータファイルの選択。

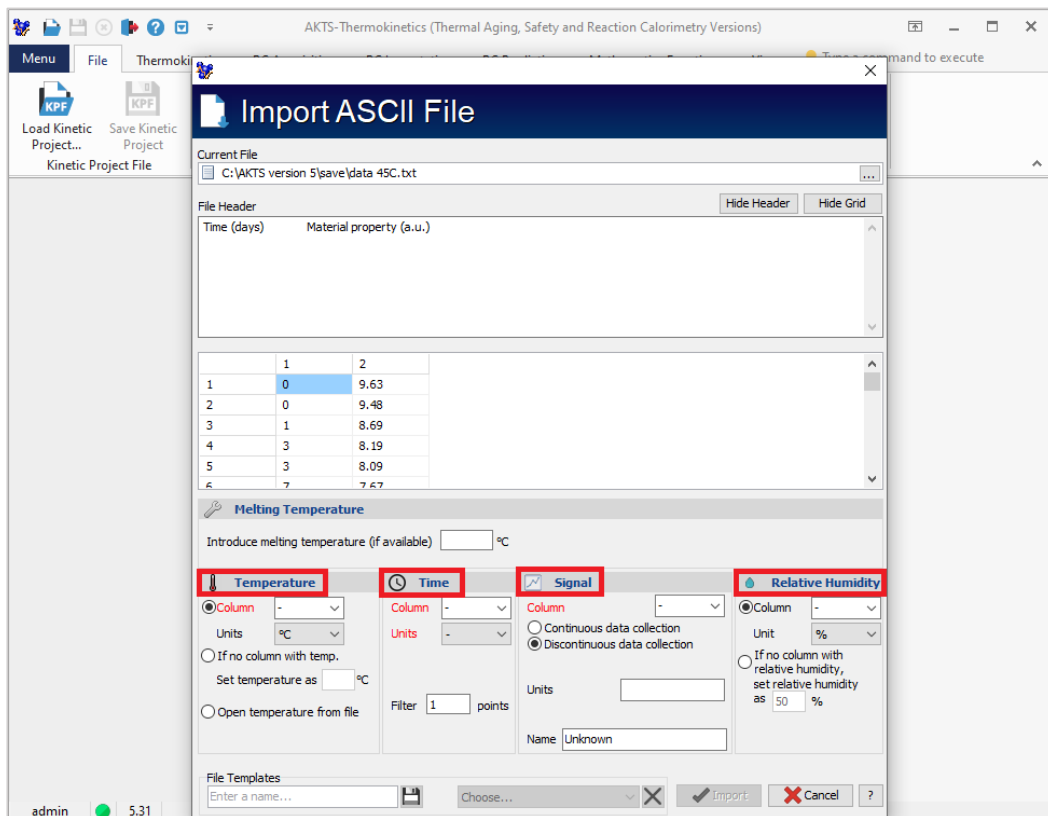


FIG. 5 - 温度、時間、測定量（信号）、相対湿度の選択。

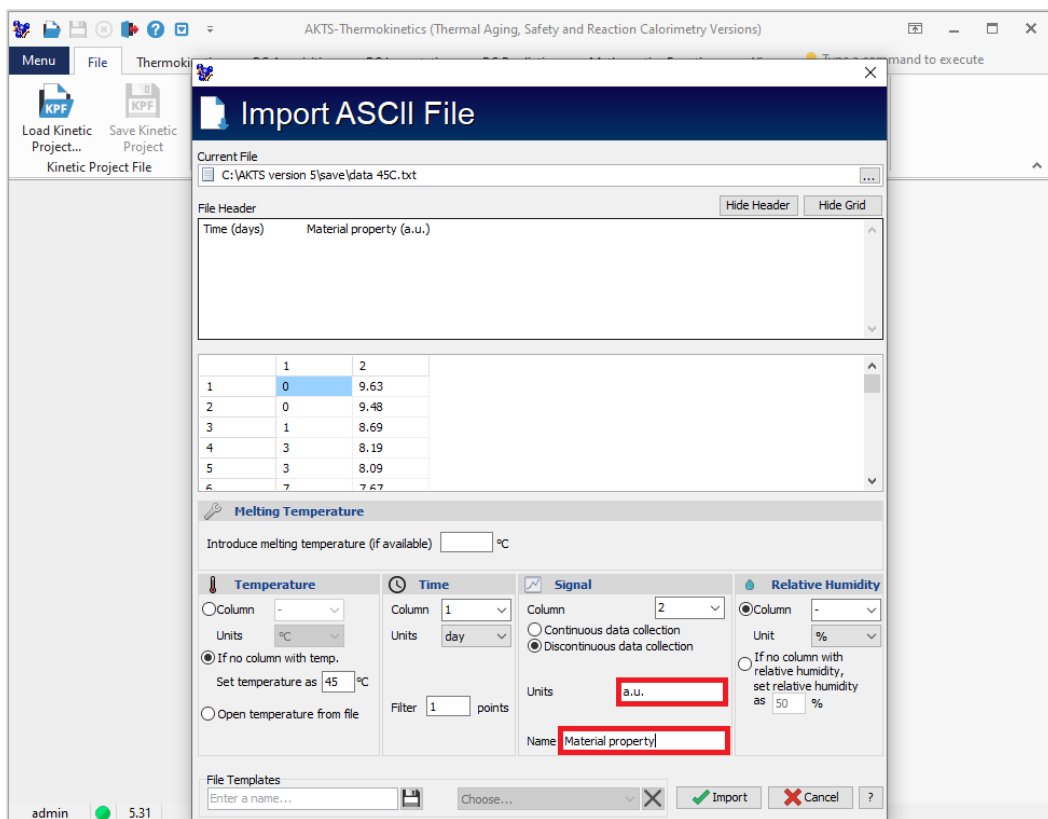


FIG. 6 - 測定量の名前と単位を定義します。

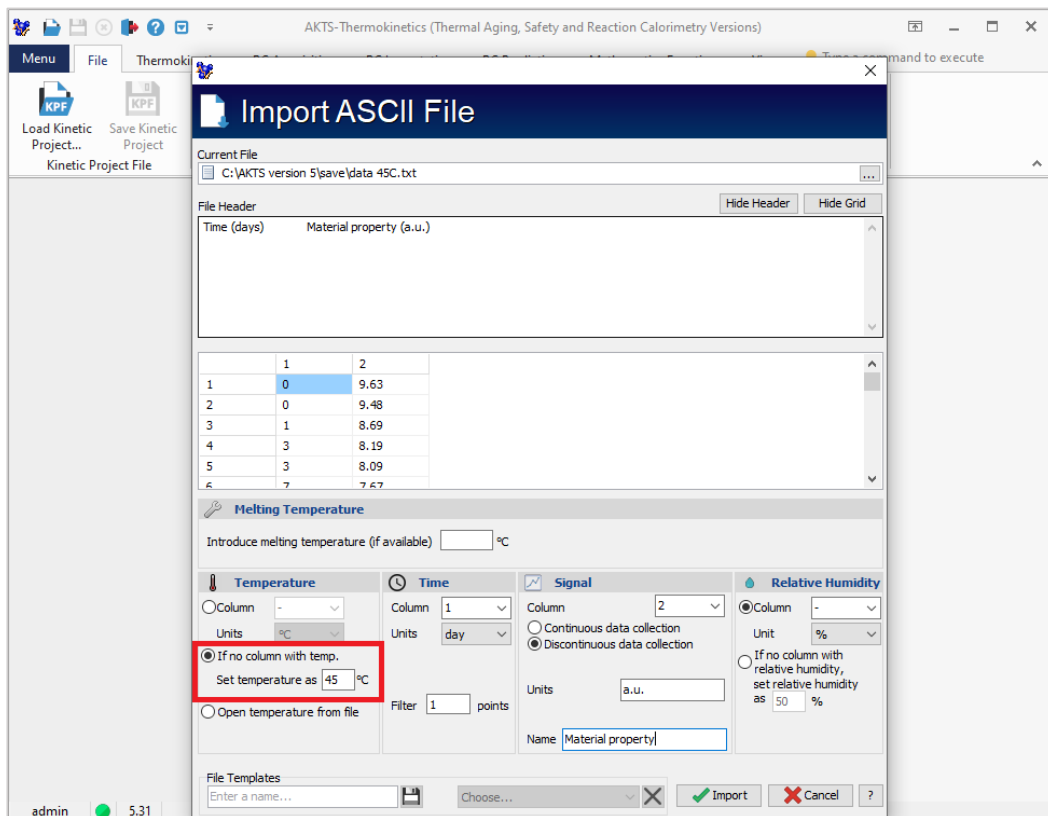


FIG. 7 - 温度列が ASCII データファイルに含まれていない場合は、温度（ここでは 45° C）を指定します。

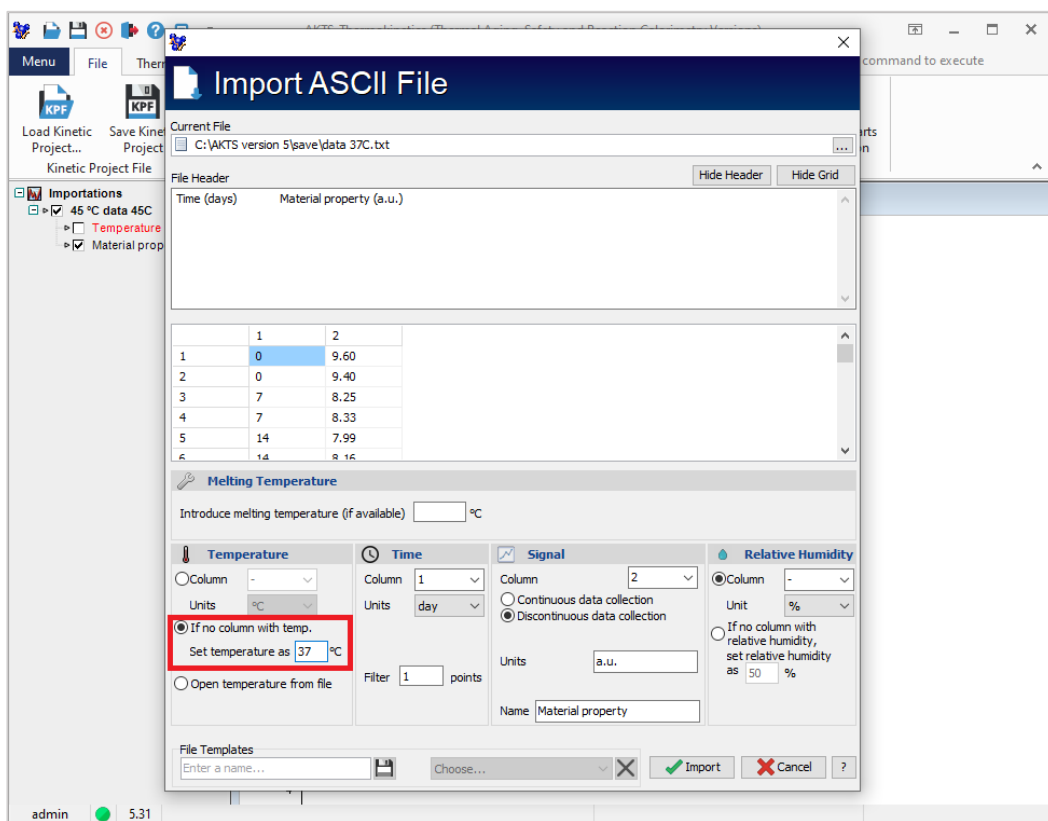


FIG. 8 - 37°C で記録されたデータセットを導入します。

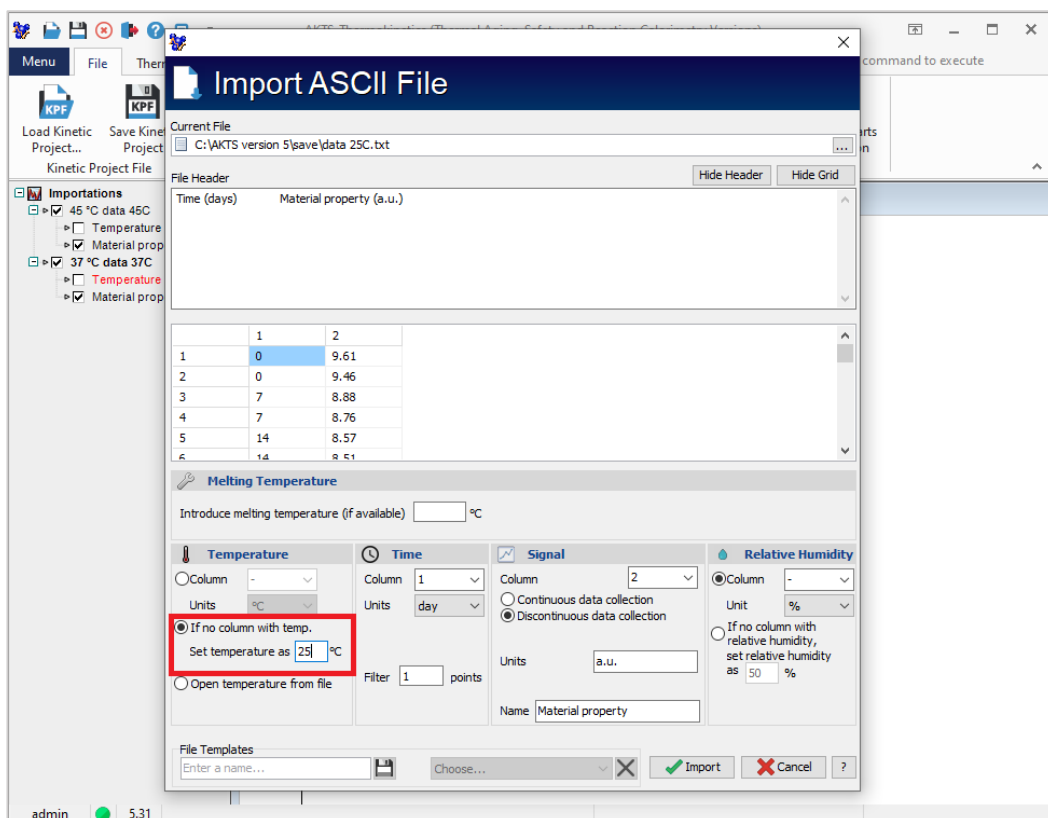


FIG. 9 - 25°Cで記録されたデータセットを導入します。

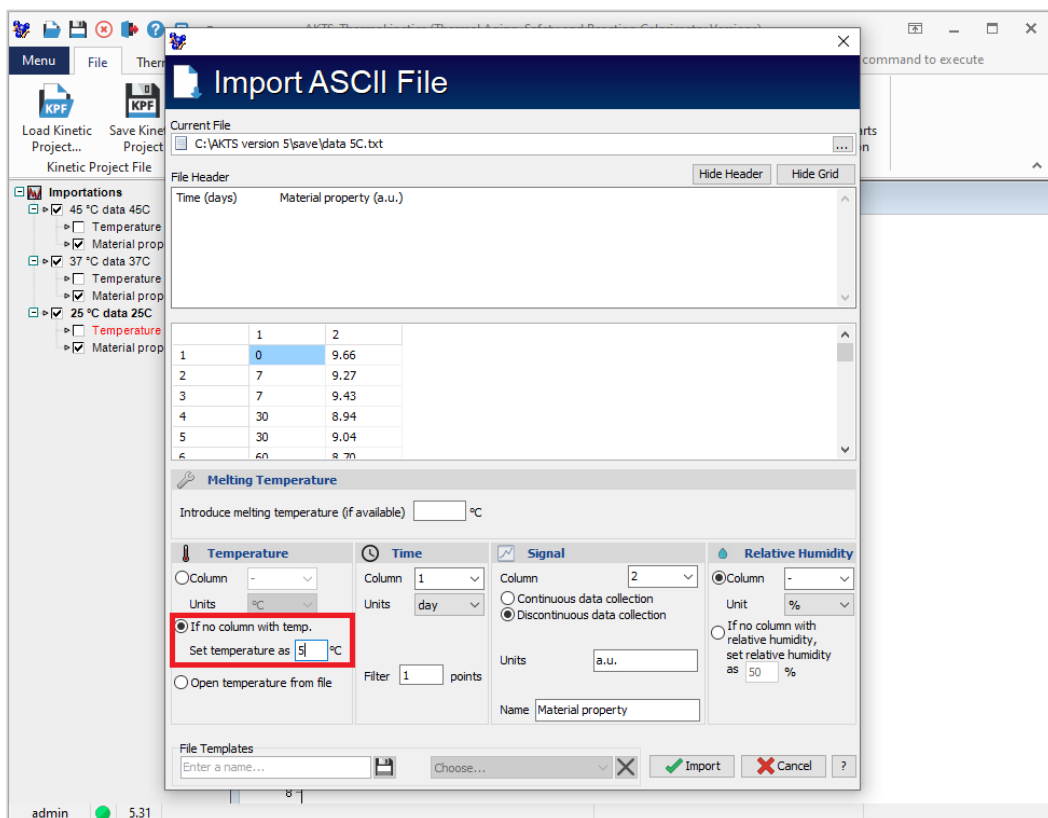


FIG. 10 - 5°Cで記録されたデータセットを導入します。

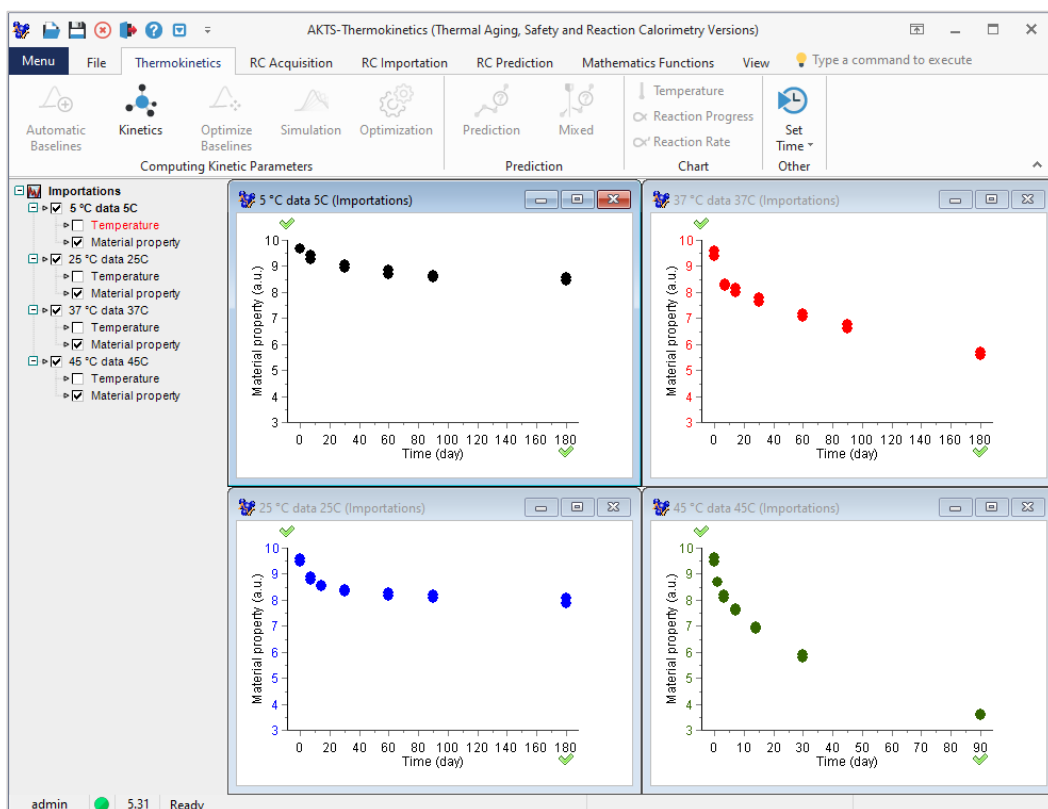


FIG. 11 – 5、25、37、および 45°C で収集されたインポートされたスパース・データのグラフ表示。

速度論的分析

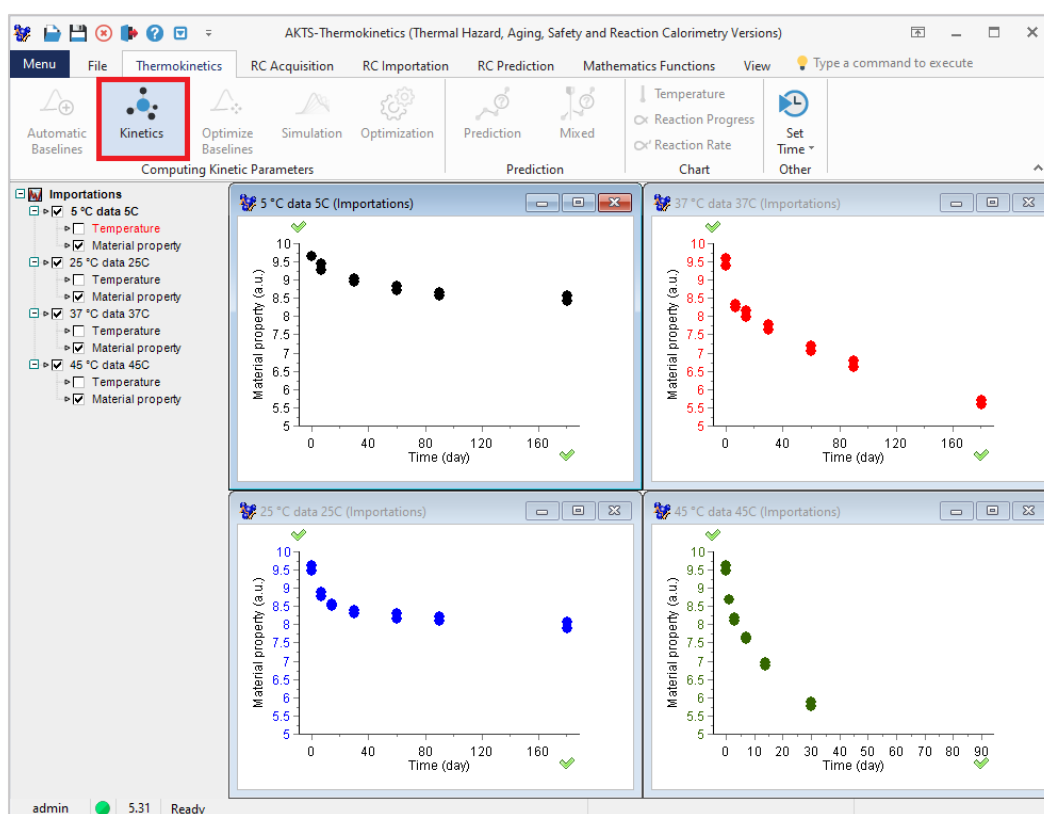


FIG. 1 – 「Kinetics」ツールを選択します。45、37、25、5°Cで収集されたデータが速度論分析に使用されます。

速度論モデルとパラメータの評価

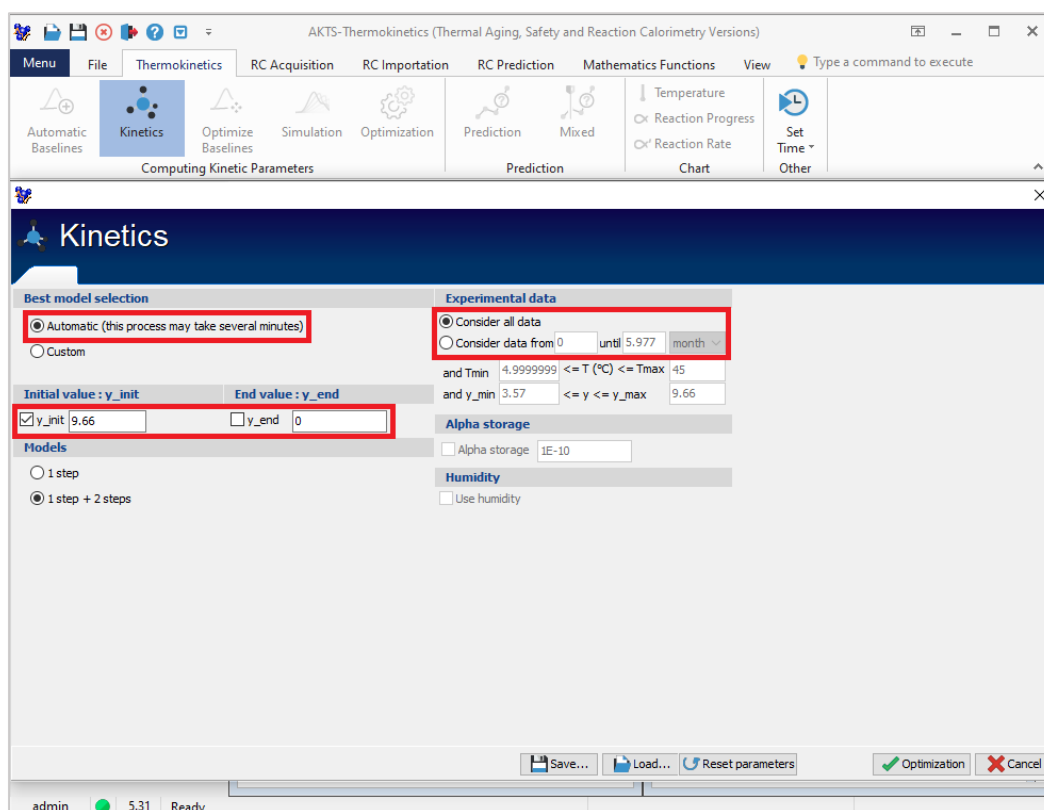


FIG. 1 - キネティックモデルとパラメータの評価。

この例では、次のようになります。

- (i) 最適なモデル選択（「1ステップと2ステップ」）では、自動モードが選択されます。
- (ii) 「y-init」値がチェックされるため、計算中に最適化されます。
- (iii) y端の値はチェックされておらず、ゼロに設定されているため、計算中、最終的なy端の値は強制的にゼロになります
- (iv) すべてのデータは速度論的分析で考慮されます。

最良モデル選択：

最適モデルを選択するには、自動（推奨）モードまたはカスタムモードのいずれかを選択できます。カスタムモードは、より高度で、反応速度式を手動で導入する必要があります。ユーザは次のいずれかを選択できます。

- ▶ 「1ステップ」（1段階反応の場合） または
- ▶ 「1ステップ&2ステップ」（2段階反応用）

連続するモデルは、実験データの最適なものを見つけるために連続的にチェックされます。

フィッティング手順では、ソフトウェアライブラリに存在するすべての速度論モデル（1段階および2段階の反応）が考慮されます。

「初期」および「終了」値の入力（「y-init」および「y-end」）

「初期」と「終了」の値は通常、実験データポイントから取得されますが、ユーザは計算中にこれらの値を修正または最適化することができます。

- ▶ このボックスがチェックされている場合、y-init、y-end、またはその両方の値が計算中に最適化されます。
- ▶ チェックボックスがオフのままの場合、y-init、y-end、または両方の値が、それに応じて入力された値に強制されます。

Experimental data:

最適なキネティックモデルの決定中に、キネティック分析で使用するデータの範囲を変更できます。赤いマークの付いた右上の長方形を参照してください。

— 統計基準AICおよびBICに従った動的モデルのランキング予測 —

反応過程を説明する最良の速度論モデルの選択は、赤池およびベイズ情報量基準（AIC&BIC）に基づいています。両方の基準を適用すると、予測曲線による実験結果の適合度、必要なモデルの数、および使用されるパラメータの数のバランスをとることができます。

- ▶ 最適なモデルを選択する際には、適合の質（残差の二乗の合計など）だけでなく、データポイント数とモデルパラメータも考慮されます。
- ▶ 適用された手順は、どのモデルが正しい可能性が高いかを示すだけでなく、AICおよびBICの重み「w」を適用することによってどれだけ可能性が高いかを定量化します。

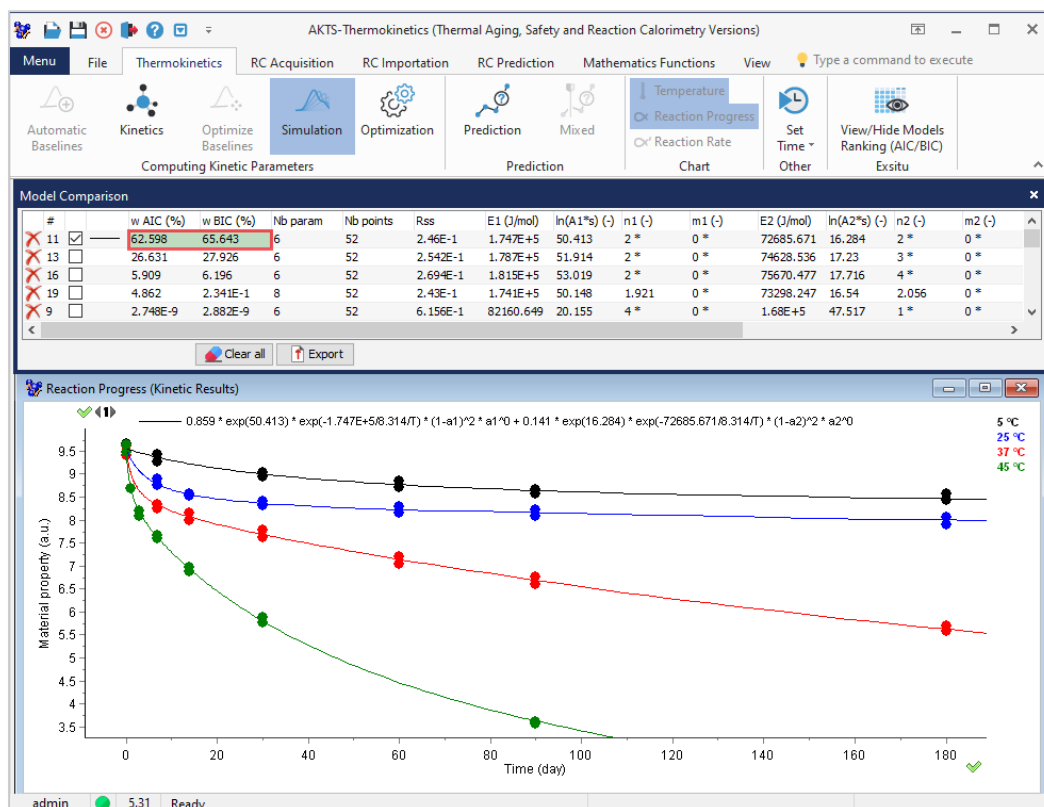


FIG. 1 - 検討したすべてのモデルについて決定された速度論的パラメータと、最良モデルによる実験点（黒丸）の適合。最良モデルの重みが最も高くなります（wAIC = ca. 63%およびwBIC = ca. 66%）。

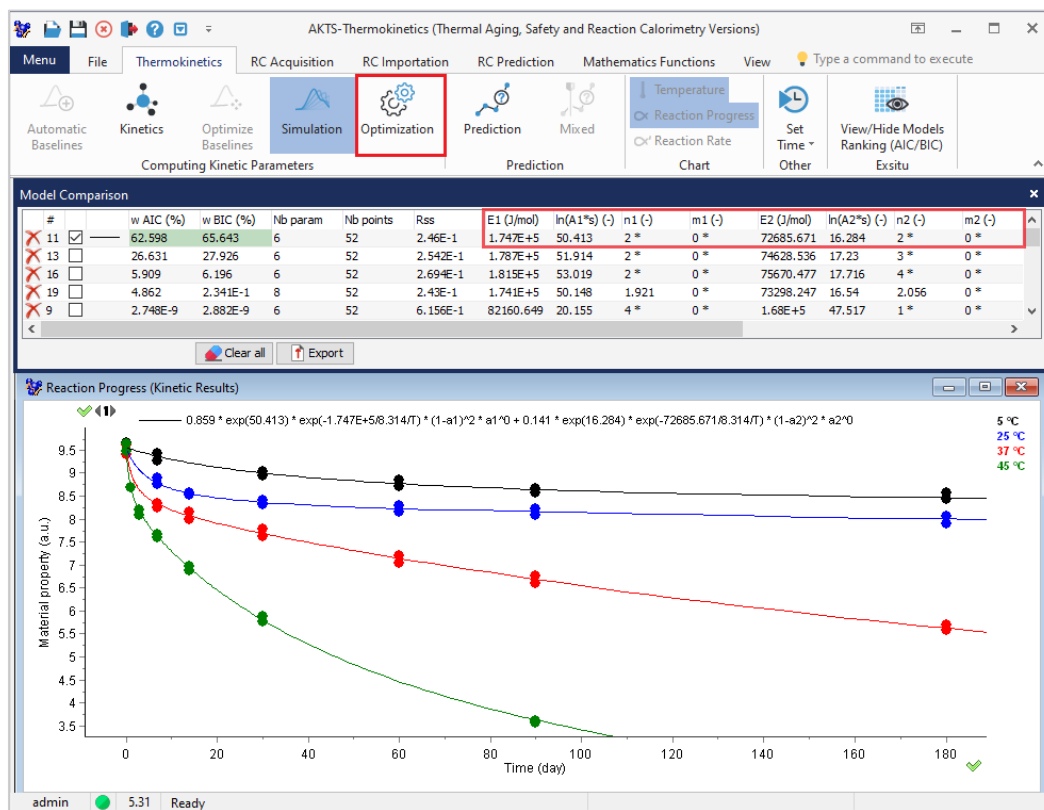


FIG. 2 - 最適化後の最良モデルの速度論的パラメータ。
固定値 (*で示される)のパラメータは最適化されませんでした。

最良の動的モデルのパラメータは、ツール《最適化》を選択した後にさらに最適化できます。

ソフトウェアはすでにどのモデルが最適かを選択していますが、比較のために他のモデル(図3の0次および図4の1次)を追加で選択することもできます。

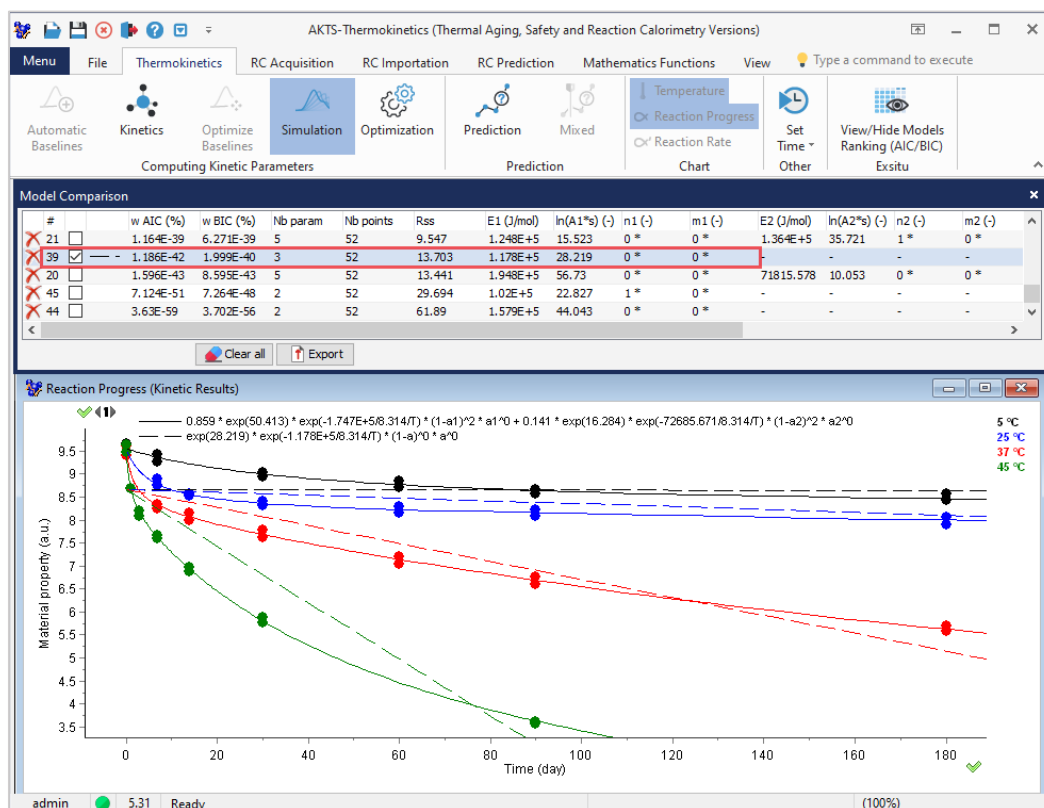


FIG. 3 - 赤池およびベイズ基準に従って選択された最良のモデル（実線）および一般的に適用される0次速度論モデル（破線）による実験データ（実線）の適合。

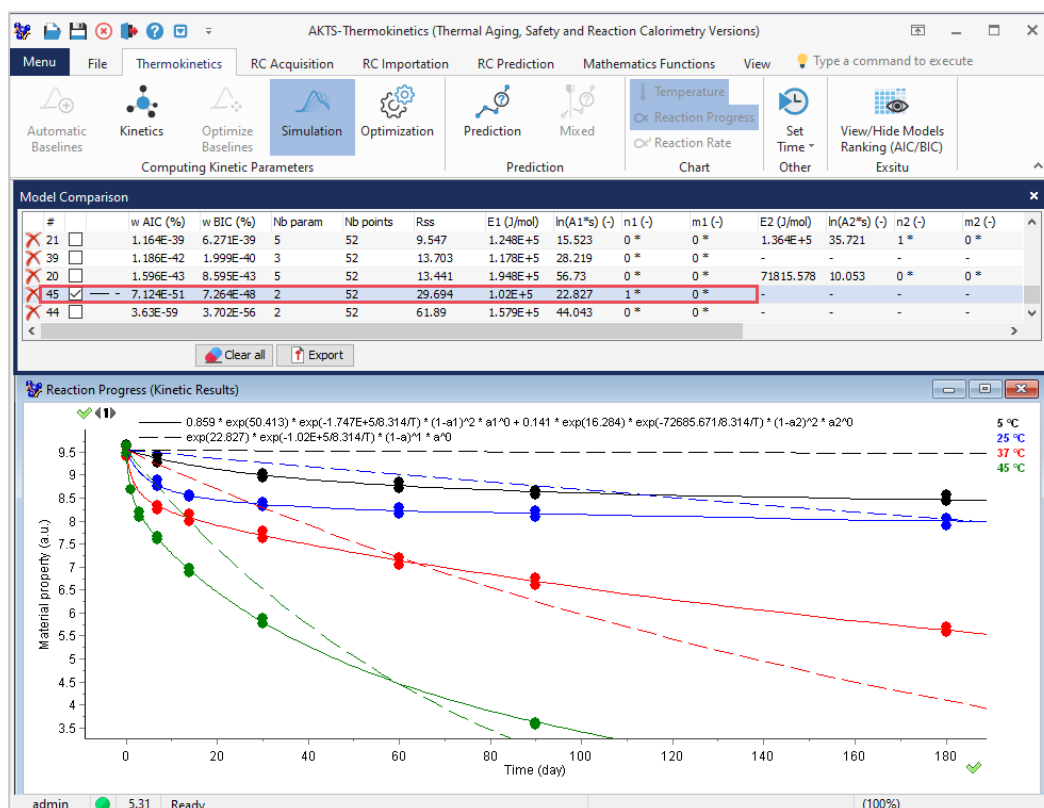


FIG. 4 - 赤池およびベイズ基準に従って選択された最良のモデル（実線）および一般的に適用される一次反応速度モデル（破線）による実験データ（実線）の適合。

等温温度モード、時間-温度-変換（TTT）図

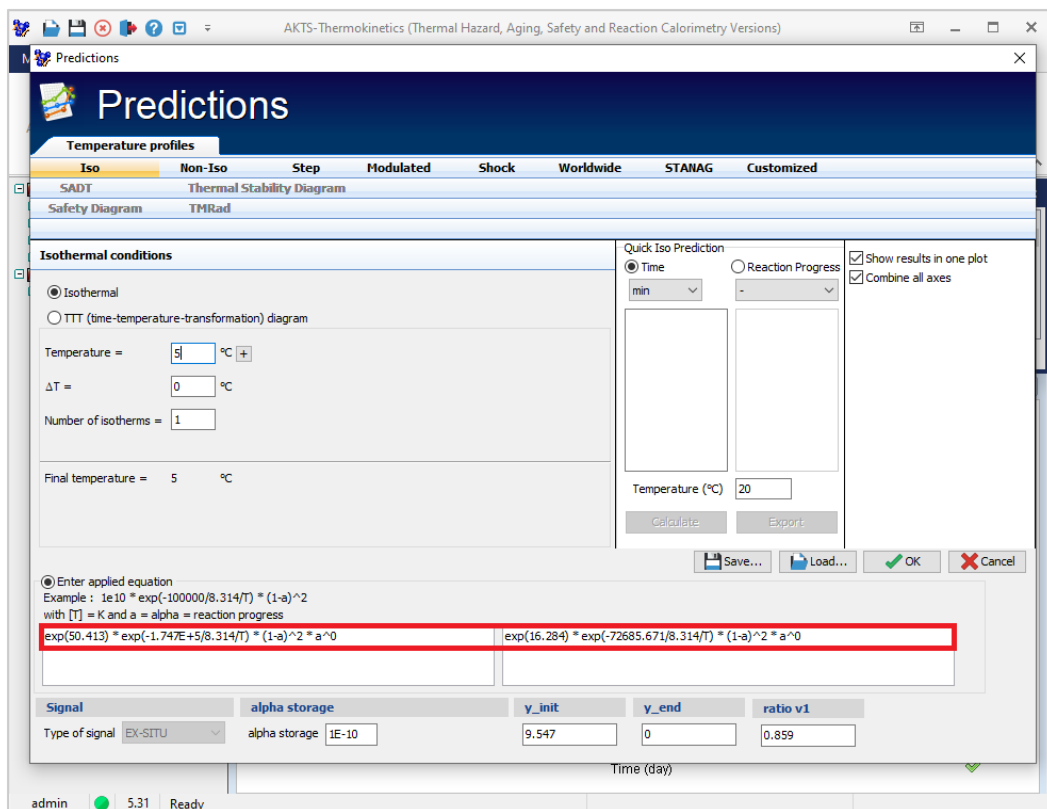


FIG. 1 - 自動モードでは、最高ランクの動的モデルが自動的に導入され、予測に使用されます。

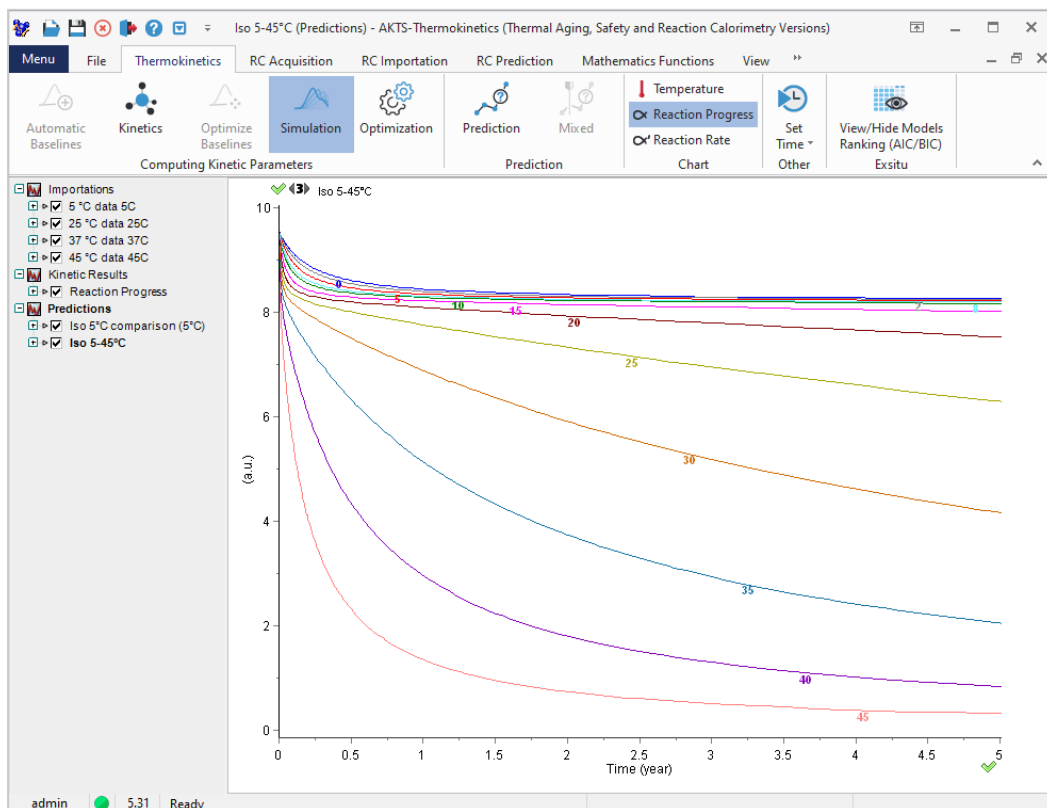


FIG. 2 - 選択した温度での反応過程の予測（等温温度モード）。

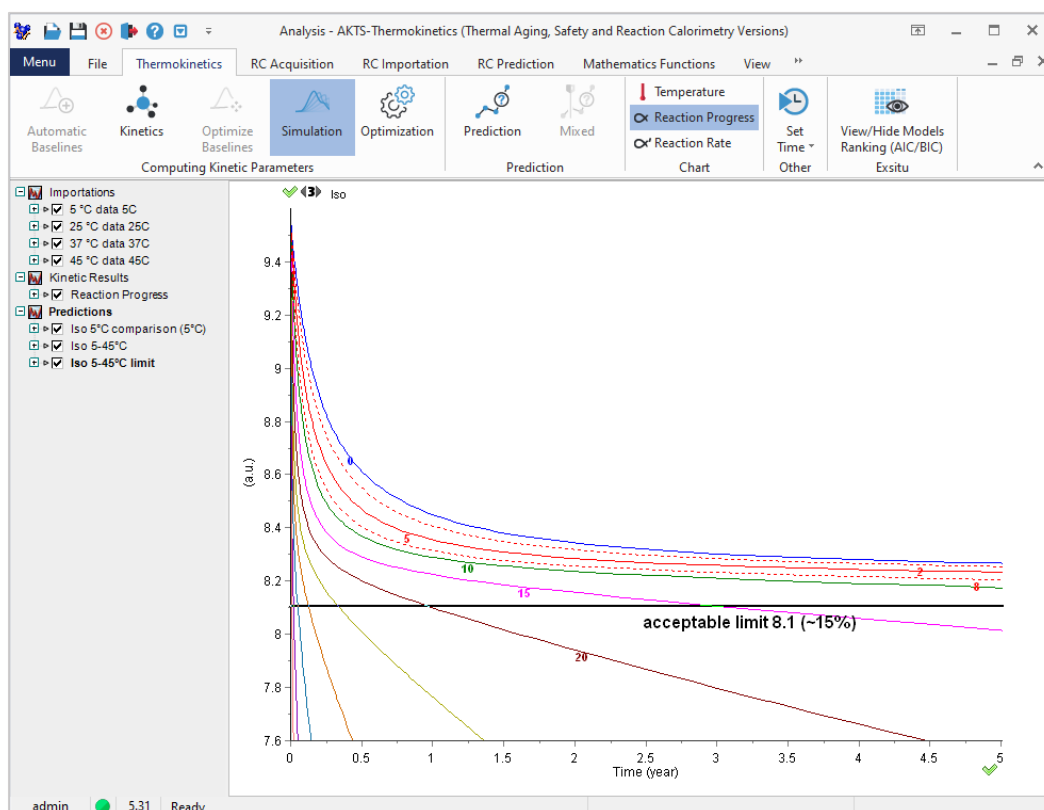


FIG. 3 - 測定量の変化の任意に選択された許容限界の8.1 a.u.は15%の劣化度（反応進行）に対応するとして設定されます。この制限は15°Cでは、約3年後に到達します。

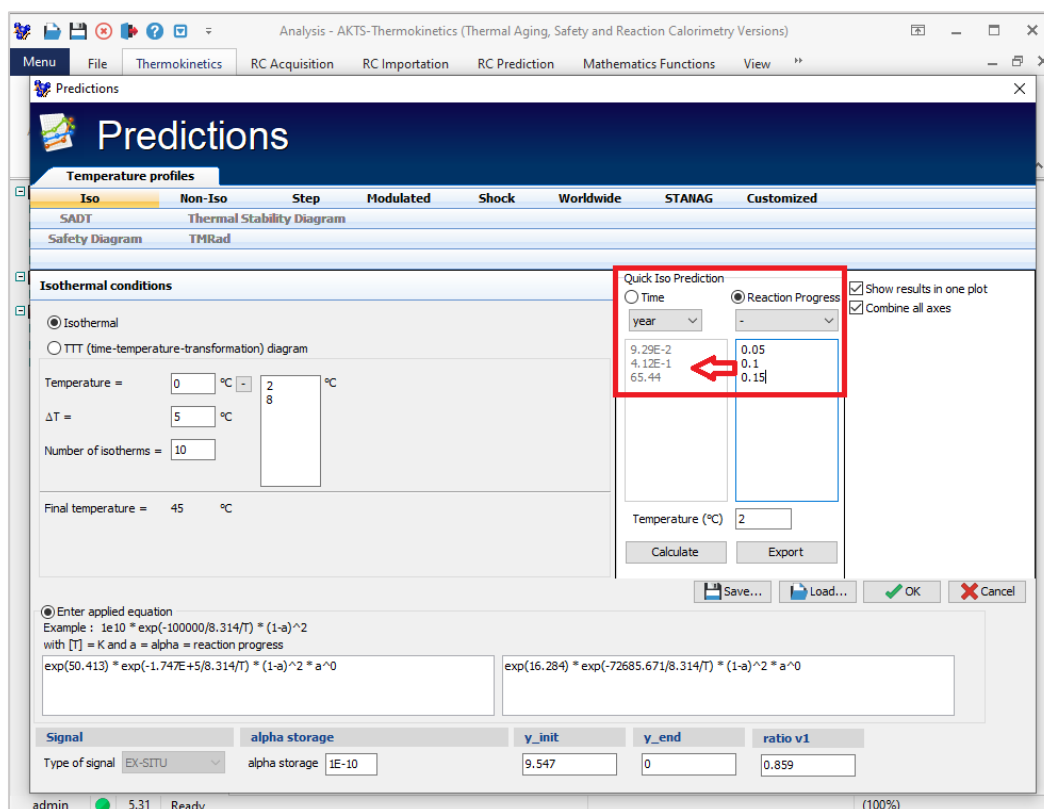


FIG. 4 - 迅速な等温条件の予測：0.05、0.1、0.15（15%）の反応進行は2°Cではそれぞれ34日、150日、65年後に到達します。

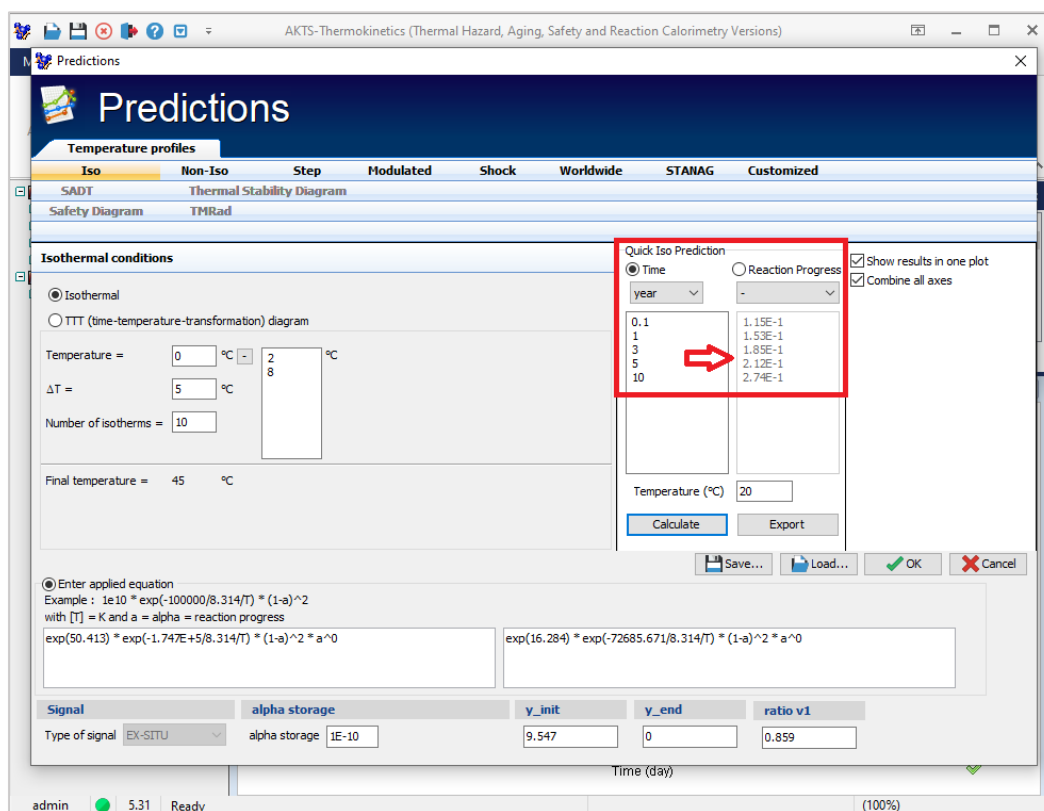


FIG. 5 - 迅速な等温条件の予測：0.1、1、3、5、および10年後の予測される反応の進行率は、約20℃でそれぞれ11、15、18、21、27%になります。

TKsdソフトウェアは、任意に選択した反応進行が同等となる時間温度ポイントを表示する温度-時間-変換（TTT）図を決定できます。

TTTプロットを使用して、選択した温度で必要な反応範囲に到達する時間をすぐに決定できます。

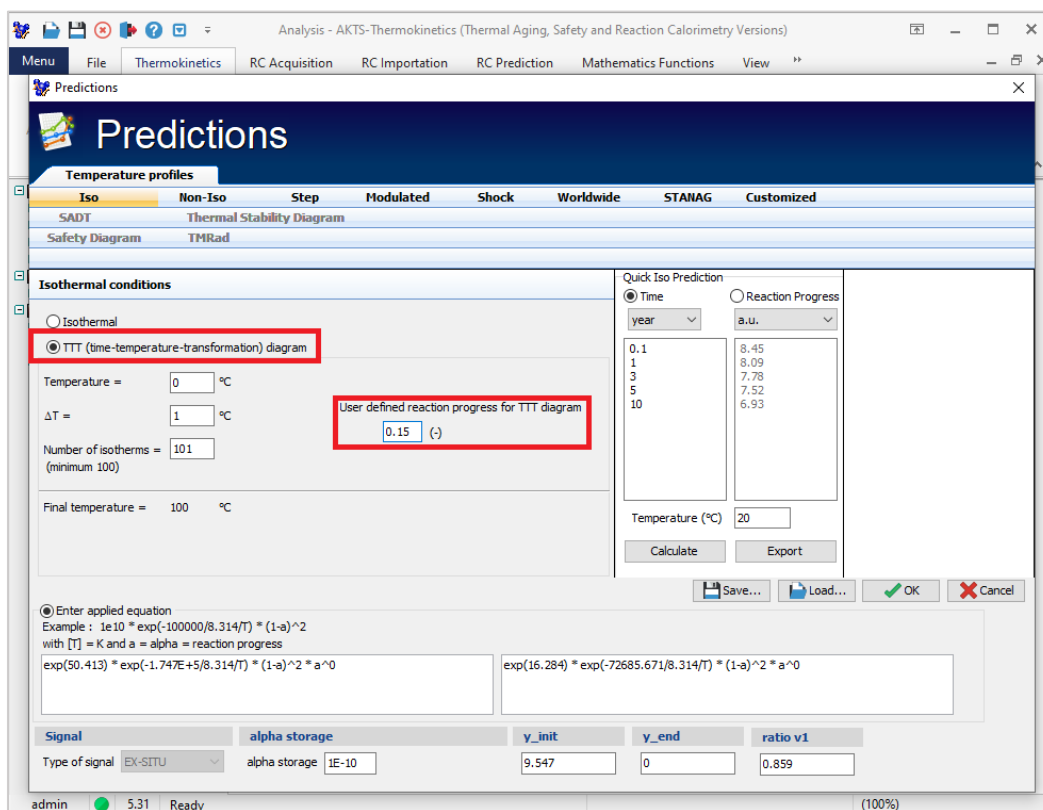


FIG. 6 - 0.01から0.99の範囲のさまざまな反応進行の「TTT」図を計算します。 ユーザ定義の反応進行0.15は、任意に設定された貯蔵寿命限界（測定量の変化の許容限界）に対応します。

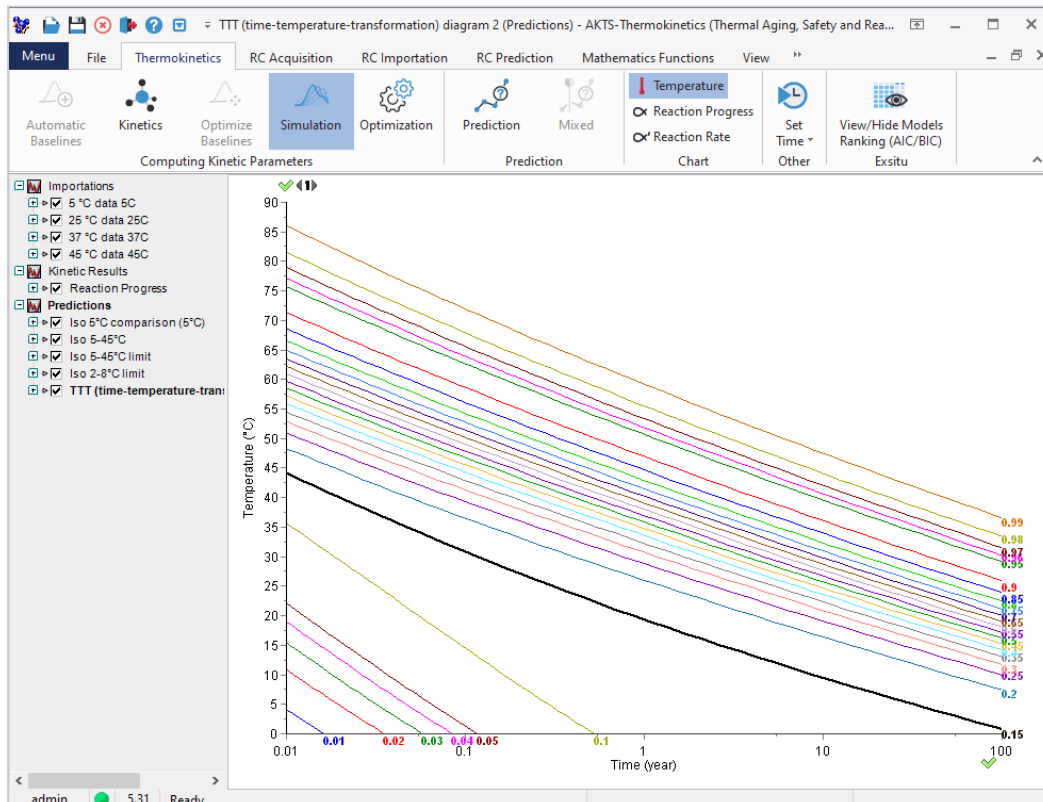


FIG. 7 - 0.01から0.99の範囲の反応進行の「TTT」図、および0.15（太い黒線）に設定された測定量の変化のユーザ定義の許容限界（貯蔵寿命基準）。

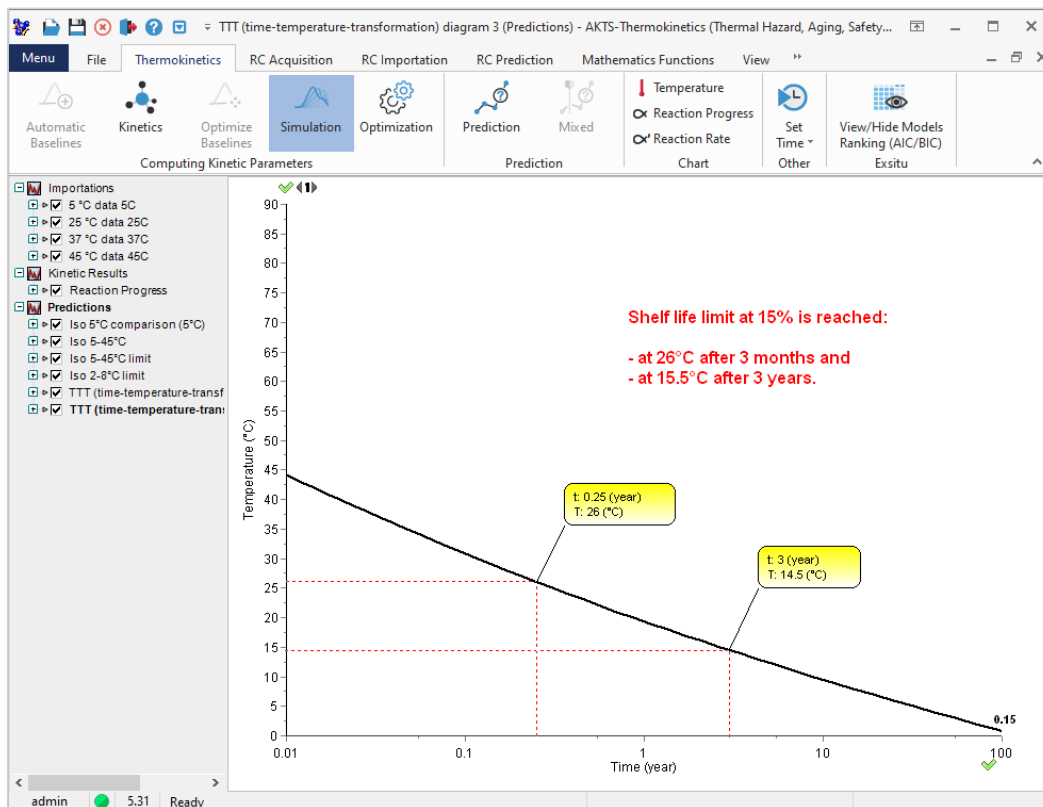


FIG. 8 – 0.15(貯蔵寿命限界)での反応進行の「TTT」図の予測。測定量変化の限界(15%)は、3か月後に26° C、3年後に14.5° Cに達します。

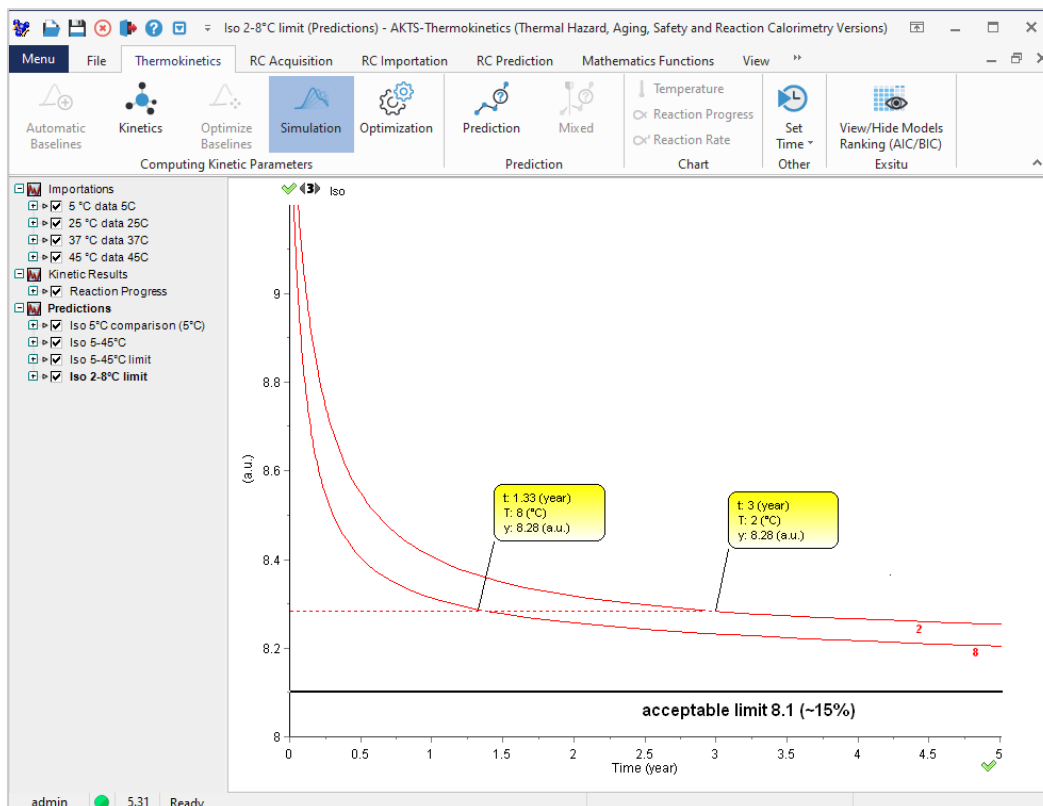


FIG. 9 – コールドチェーン保管中の2および8° Cの温度（曲線でマーク）での材料特性変化の長期予測のシミュレーション。

測定量の任意の選択された低下に達する時間の深刻な変化に注意してください。8°Cと2°Cでそれぞれ1.33年から3年。どちらの温度もコールドチェーンの基準を満たしています（2° C < T < 8° C）。

段階的温度モード

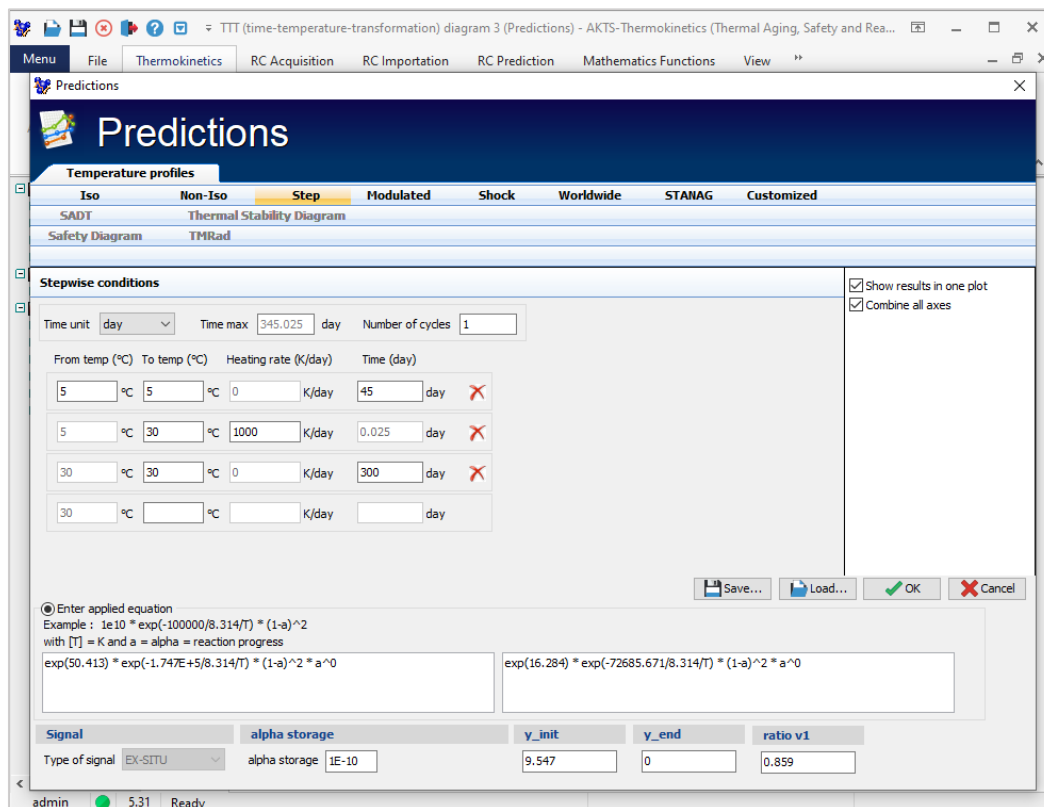


FIG. 1 - 次の温度プロファイルの反応範囲を計算するためのパラメータの入力：
5°Cで45日間、続いて30°Cで300日間の暴露。

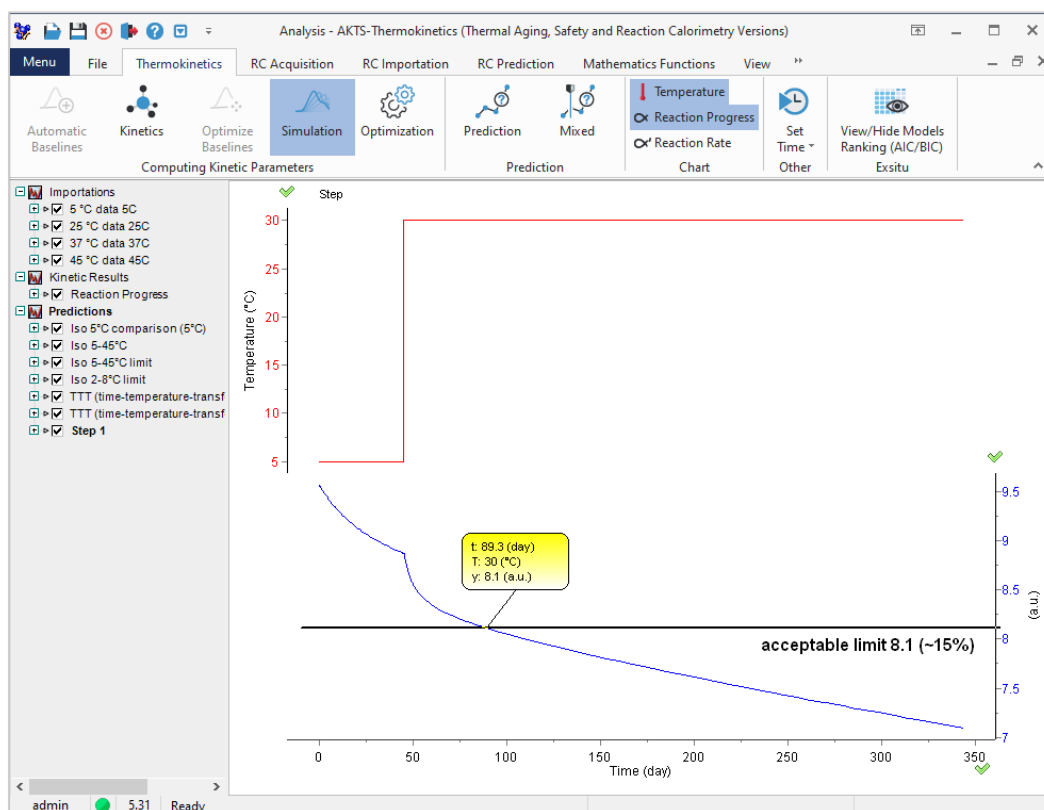


FIG. 2 - 次の温度プロファイルの反応範囲：5°Cで45日間、続いて30°Cで300日間暴露。

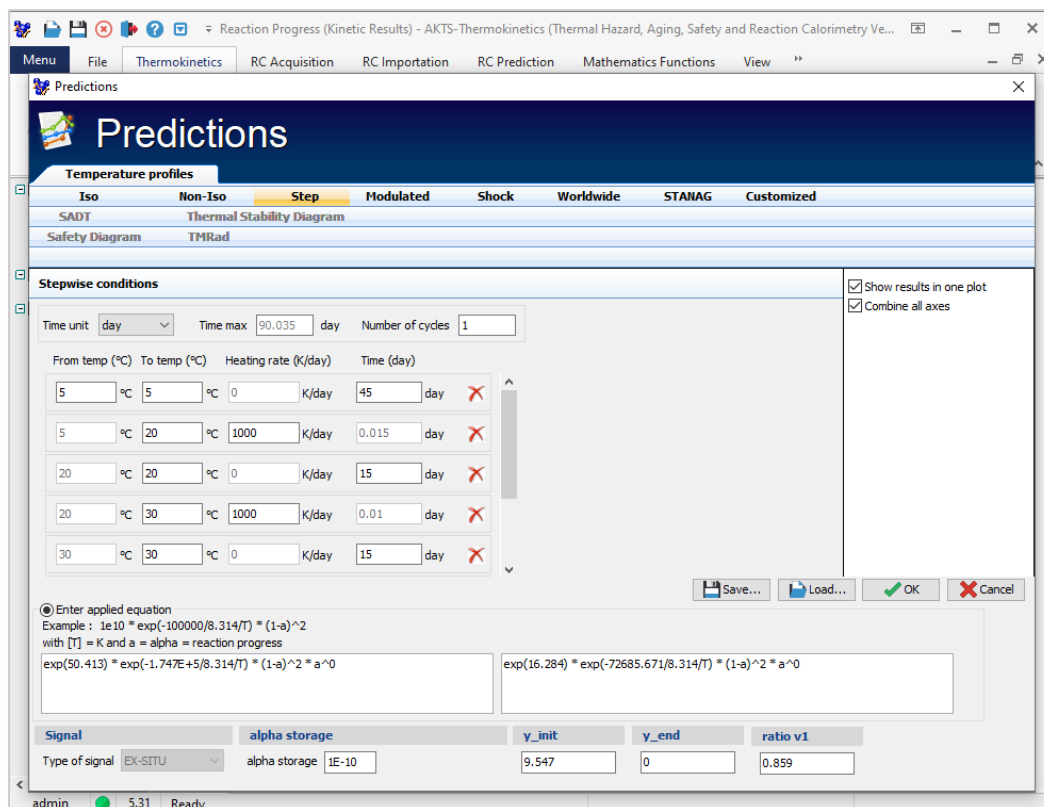


FIG. 3 - 次の段階的な温度プロファイルの反応範囲を予測するためのパラメータの入力：5°Cで45日、20°Cで15日、30°Cで15日、40°Cで15日。

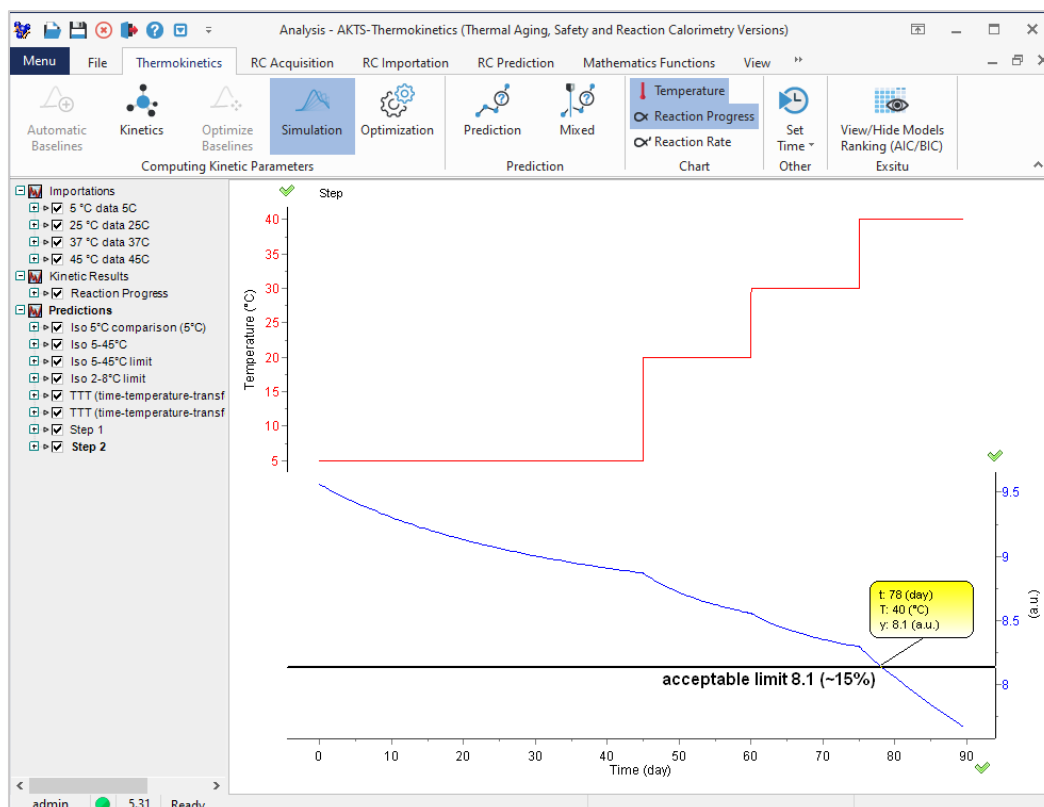


FIG. 4 - 劣化経過の予測のシミュレーション：5°Cで45日、20°Cで15日、30°Cで15日、40°Cで15日。許容限度（8.1 a. u.）に対応する15%の値は、78日後に到達します。

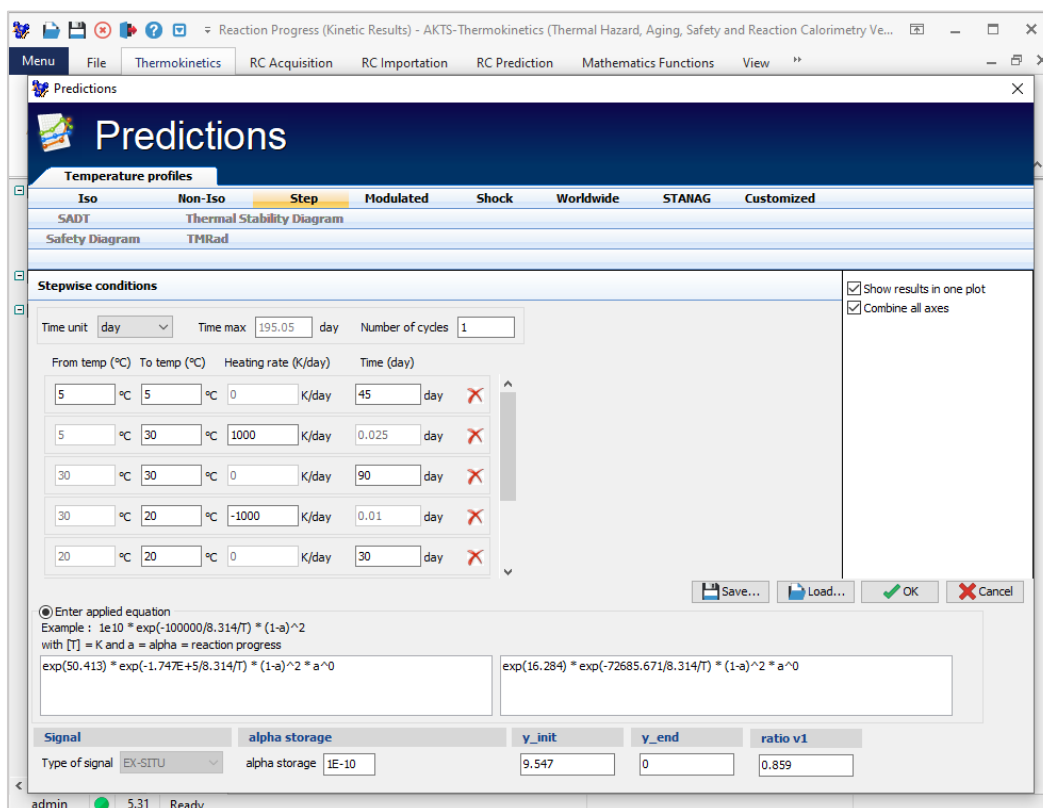


FIG. 5 - 次の温度プロファイルの劣化コースを予測するためのパラメータ入力：
5°Cで45日、30°Cで90日、20°Cで30日、5°Cで30日。

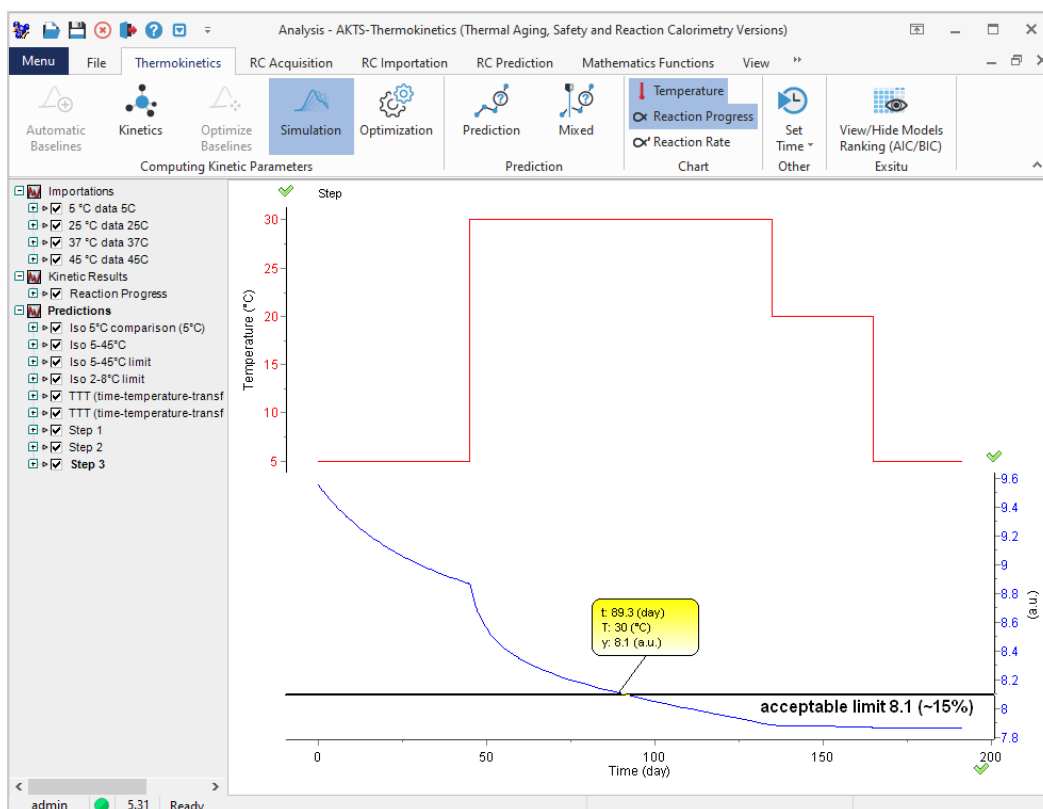


FIG. 6 - 測定量の変化の予測のシミュレーション：5°Cで45日、30°Cで90日、20°Cで30日、5°Cで30日。
許容限度（8.1 a. u.）に対応する15%の値は、89.3日後に到達します。

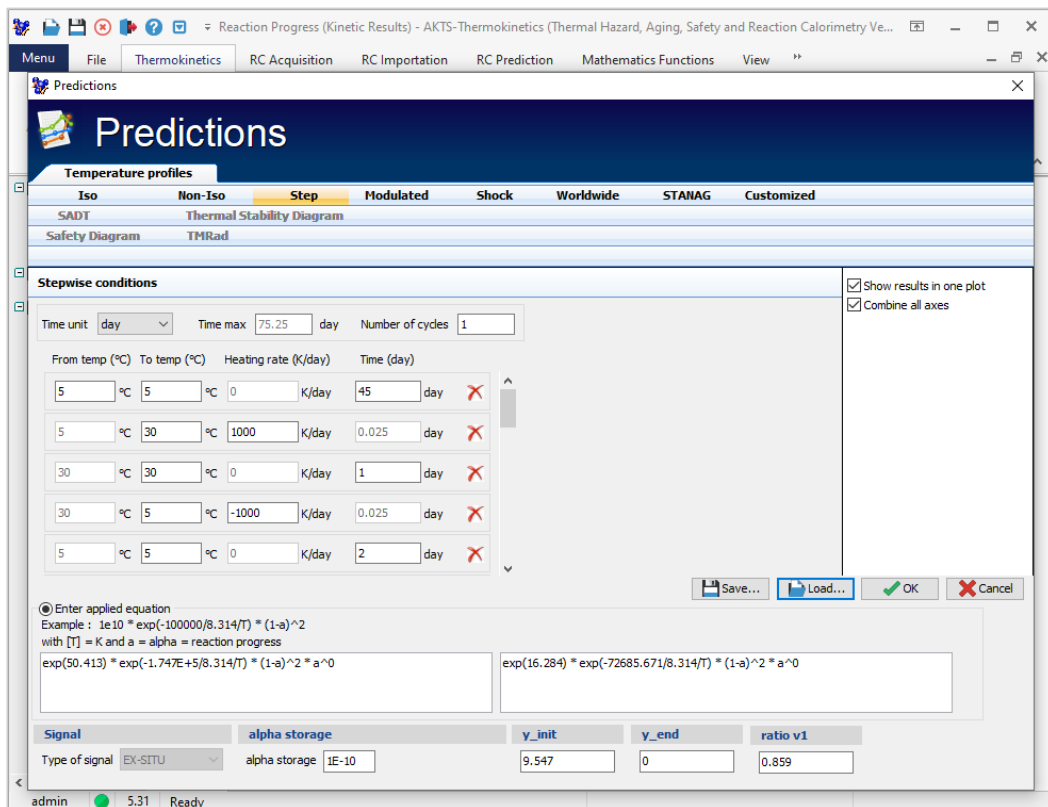


FIG. 7 - 次の温度プロファイルの反応範囲を計算するためのパラメータの入力：5°Cで45日間、30°Cで1日間、続いて5°Cで2日間、30°Cで1日間、続いて5°Cで2日間、30°Cで1日間、続いて5°Cで2日間、30°Cで1日間、続いて5°Cで2日間、30°Cで1日、続いて5°Cで2日間、5°Cで15日間。

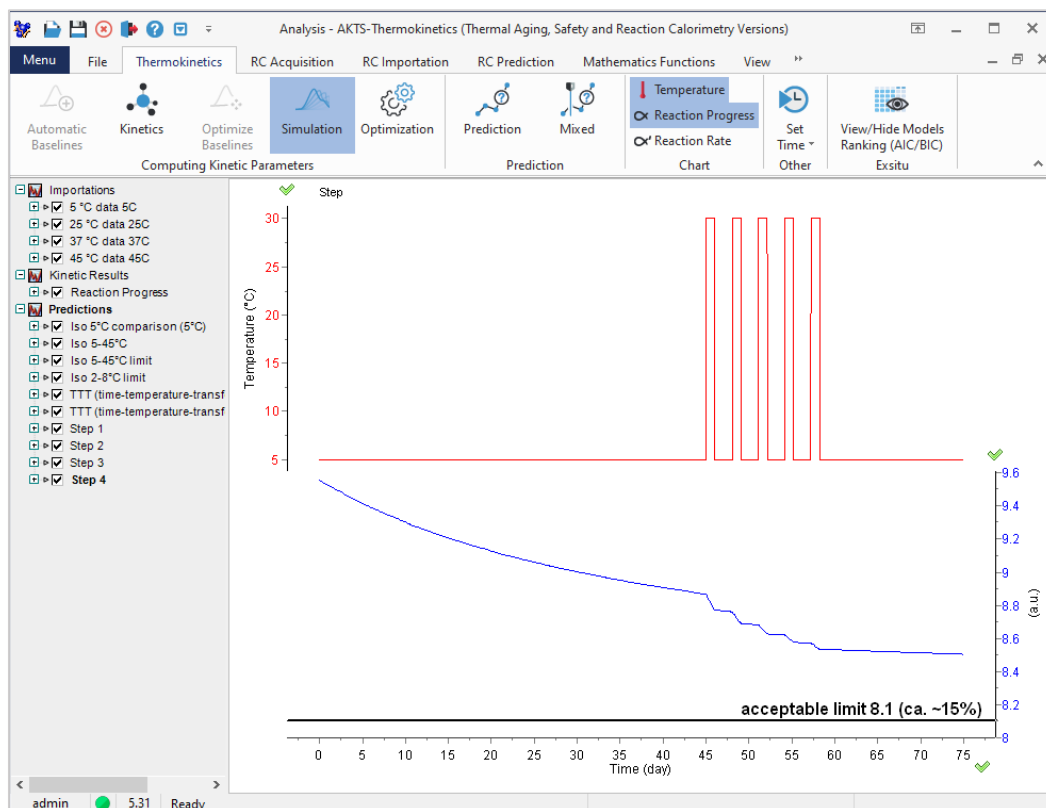


FIG. 8 - 図7に指定された温度プロファイルでの測定量の変化の予測のシミュレーション。
温度サイクル中に、許容限界（8.1 a. u.）に対応する15%の値に到達しません。

変調温度モード

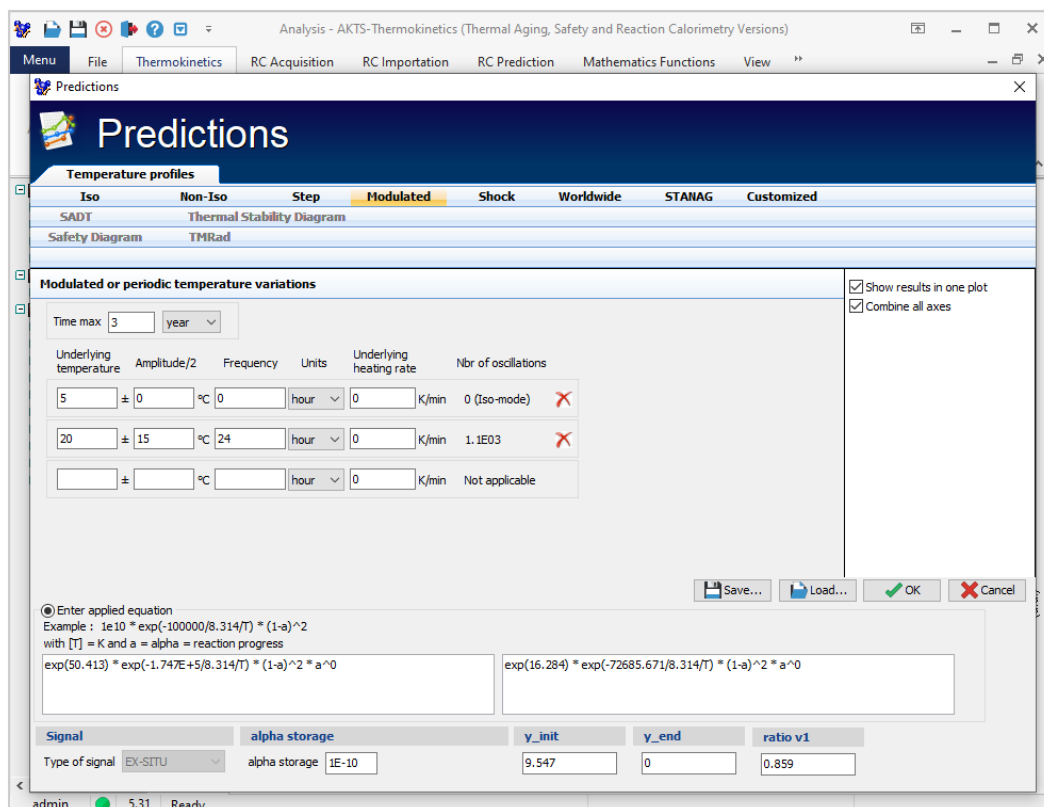


FIG. 1 - オプション「Modulated」を使用すると、2つの温度モードでの反応範囲を予測できます
(i) 5°Cのコールドチェーンでの保管（等温モード）と (ii) 毎日の温度変動が±15°Cで周囲温度条件20°Cの場合

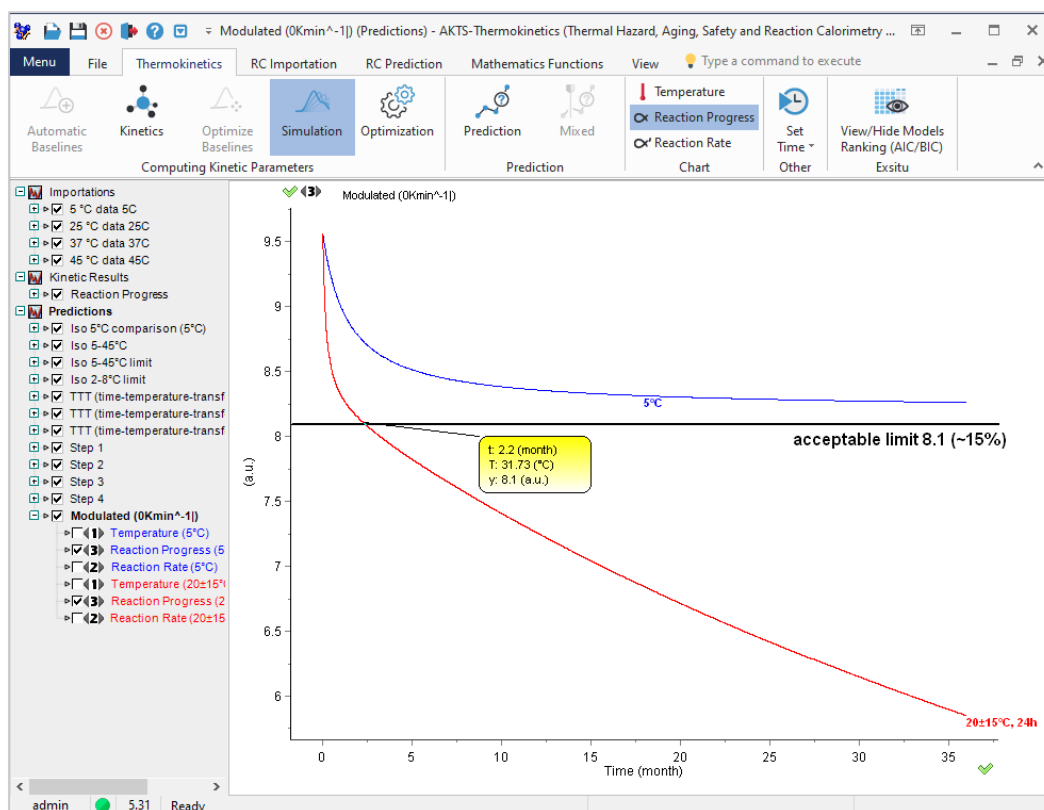


FIG. 2 - 許容限界 (8.1 a.u.) に対応する15%の値は、周囲温度条件 (20°C) で2.2か月後に到達し、毎日±15°Cの変動があります (赤色曲線) 場合コールドチェーン (青色曲線) では、3年間は許容制限に達していません。

世界の気象条件の気温プロファイル

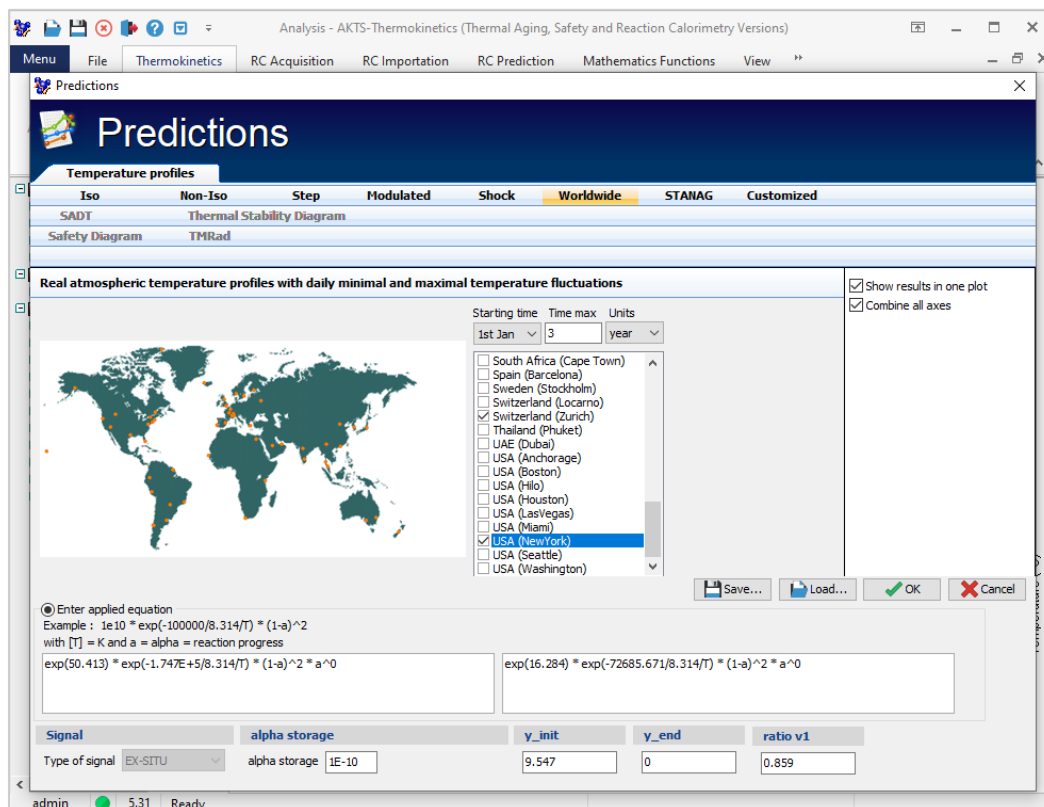


FIG. 1 - オプション《Worldwide》を使用すると、実際の気象大気温度モードでの劣化反応範囲を予測できます。つまり、日間変動の最小温度および最大温度を伴う年間温度プロファイルによる予測ができます。

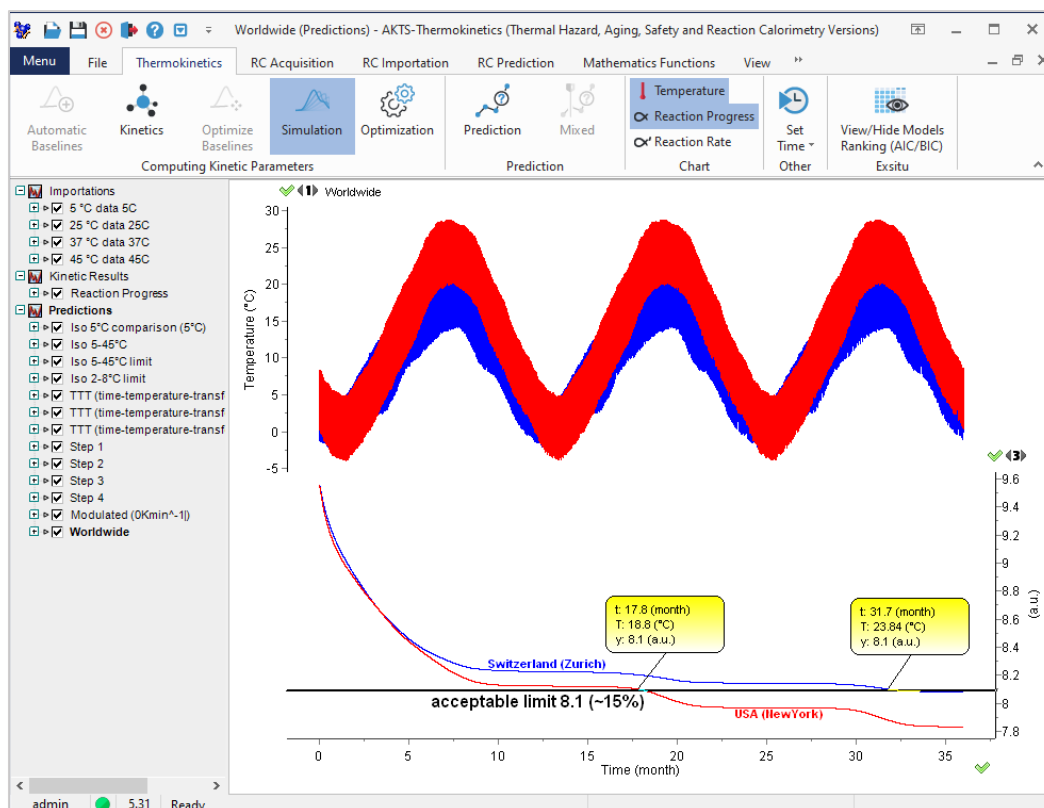


FIG. 2 - 許容限度 (8.1 a.u.) に対応する15%の値はニューヨークで17.8ヶ月 (赤色曲線), チューリッヒで31.7ヶ月 (青色曲線) 後にそれぞれ到達します。

STANAG 気候カテゴリ

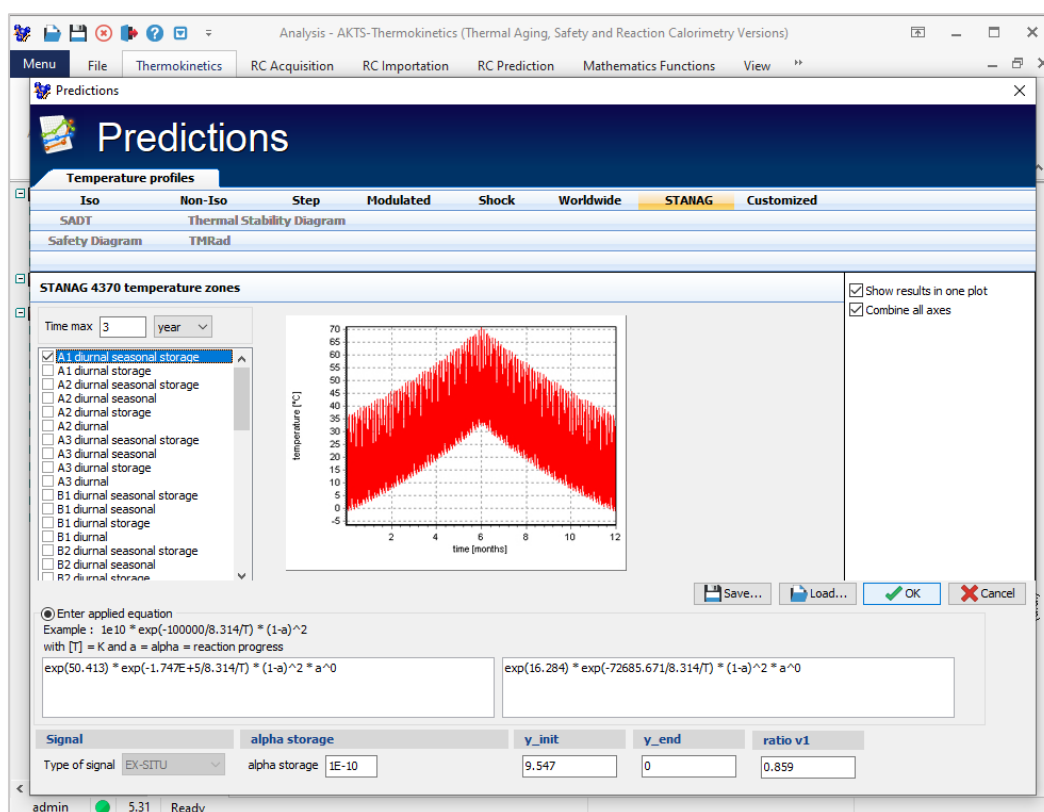


FIG. 1 – 「STANAG」を使用すると、STANAGの気候カテゴリが異なる場所での反応過程を予測できます。

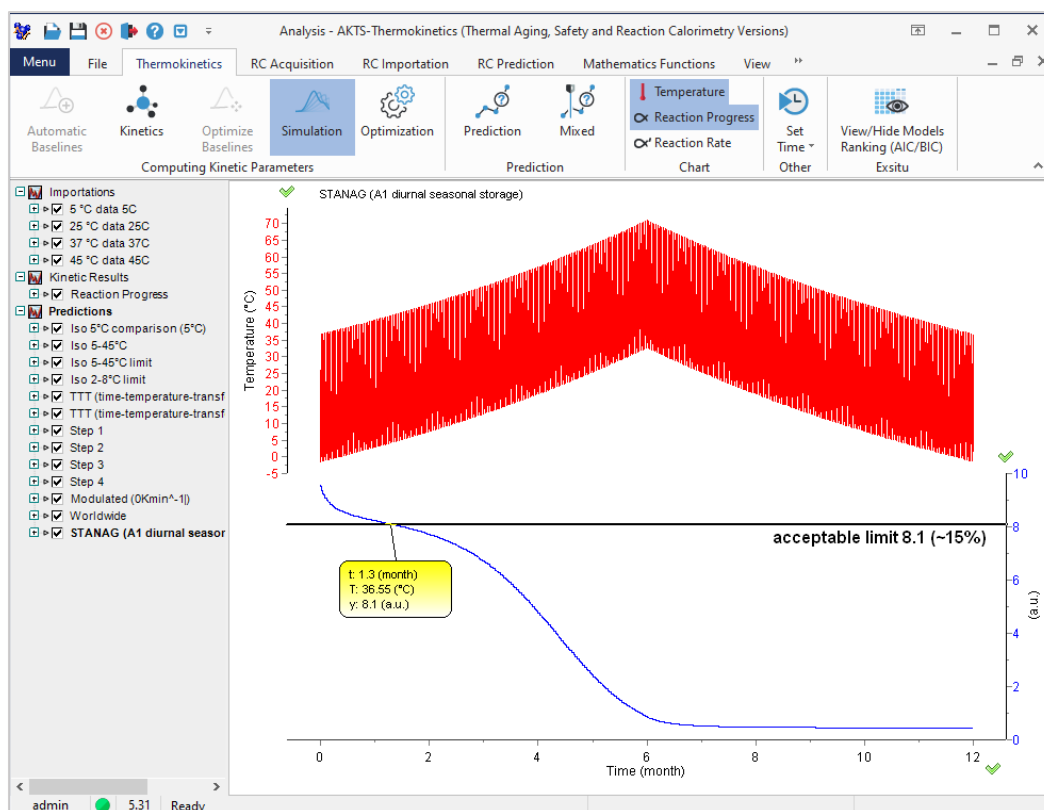


FIG. 2 - STANAG気候カテゴリA1では、1.3か月後に許容限度（8.1 a. u.）に対応する15%の値に達します。

ユーザがカスタマイズした温度モード

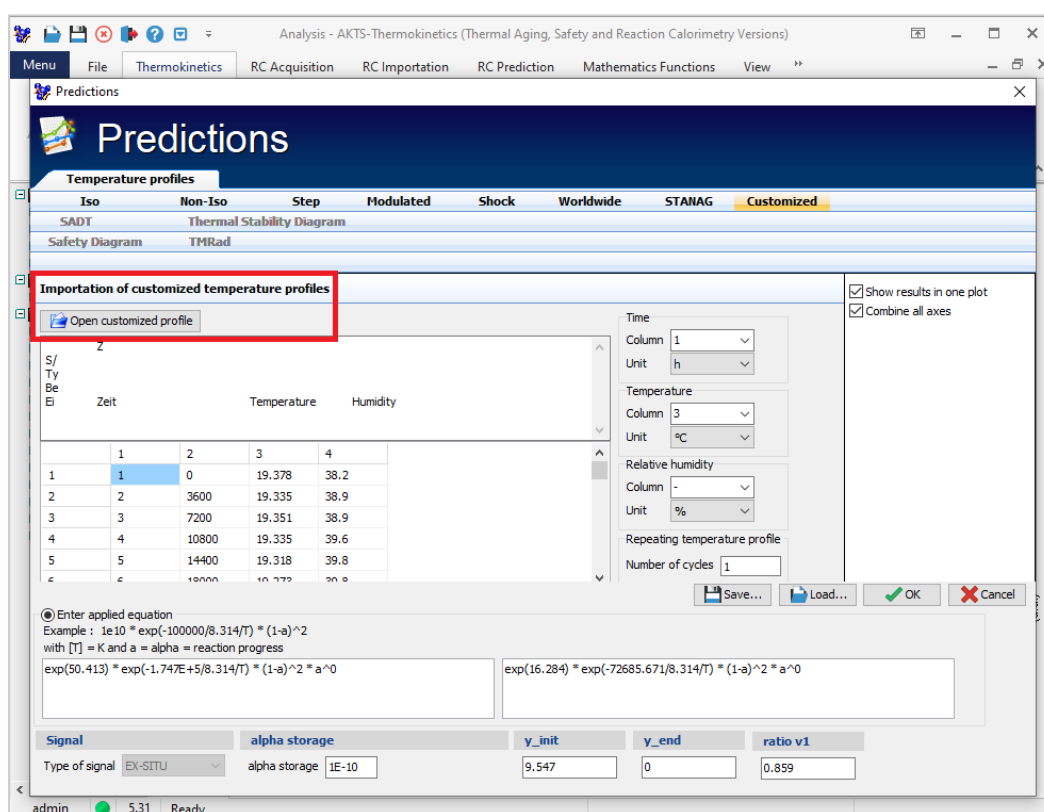


FIG. 1 - ユーザは、カスタマイズされた任意の材料特性を予測できます
温度プロファイルはASCII形式（.txtファイル）で導入する必要があります。
画面には、カスタマイズされたプロファイルのインポートが表示されます。

反応過程に対する温度変動の影響は、例えば、一般的に適用されるデータロガーによって記録されたデータで選択した期間の温度と湿度を収集データなど、任意のカスタマイズされた温度プロファイルについて評価することができます。

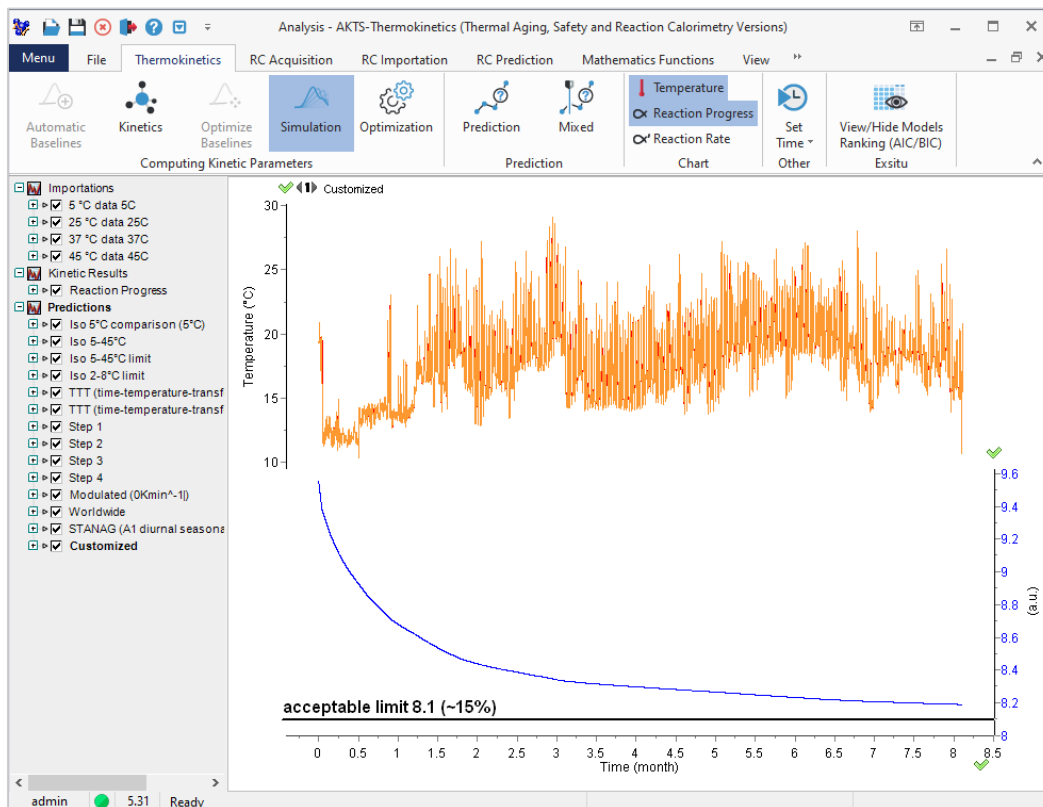


FIG. 2 - データロガーによって記録された温度プロフィールでの材料特性の変化：
許容限界（8.1 a. u.）に対応する15%の値は、約18カ月後には到達しません。

混合温度モード

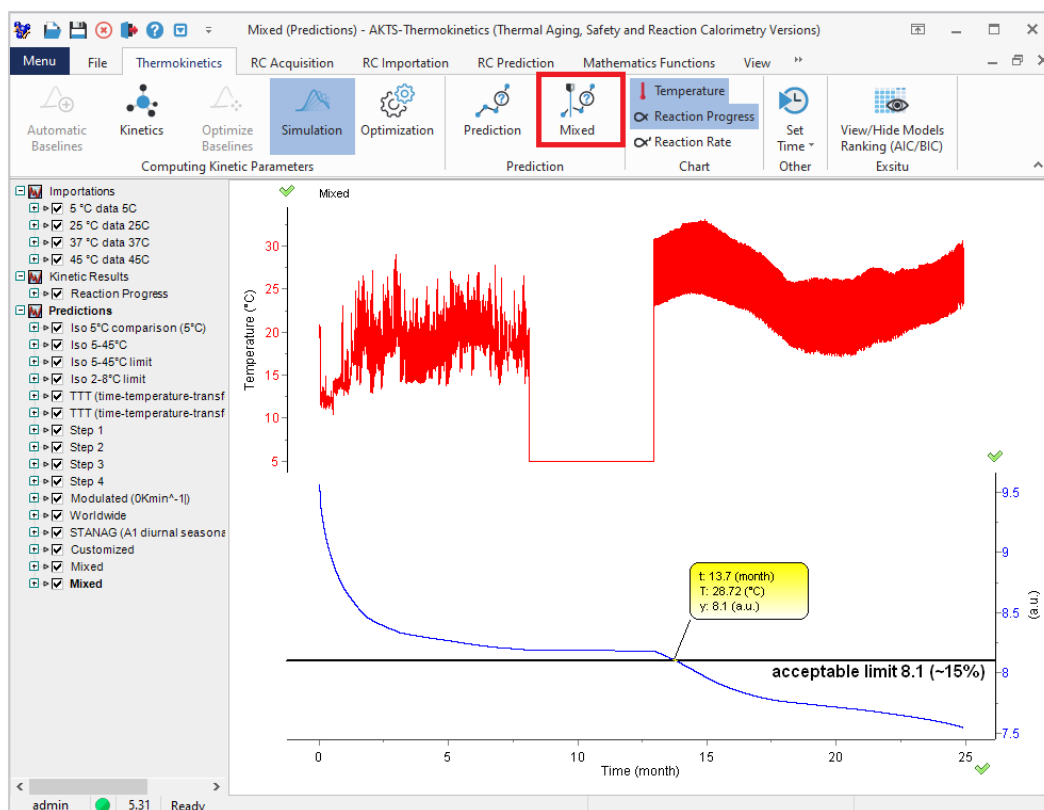


FIG. 1 - 「混合」機能により、異なる温度条件を連続して組み合わせることができます。

この例では、データロガーによって記録された温度、等温（5°C、コールドチェーンに特徴的な温度条件）、および毎日の気候変動の分解過程の予測を表示します。

これらの温度変動で13.7か月後に、許容限界（8.1 a.u.）に対応する15%の値に達します。

ノイズの多いスパース・データに基づく速度論的分析

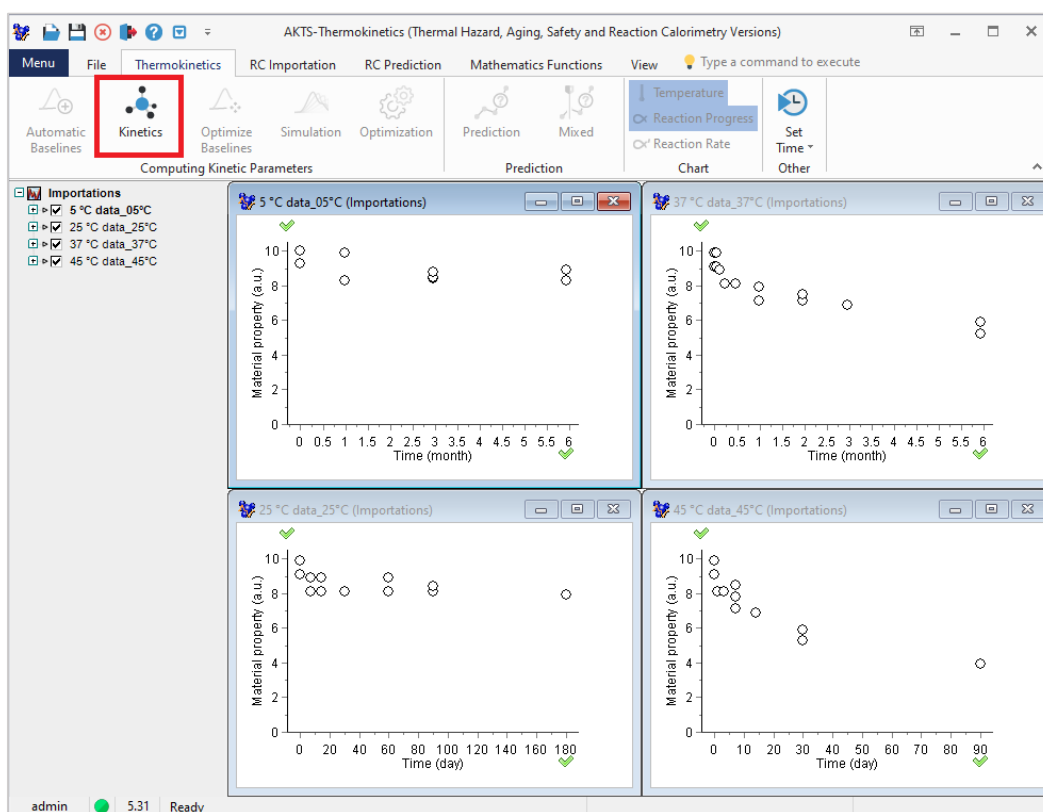


FIG. 1 – 5、25、37、45°Cで収集されたノイズの多いまばらなデータ。

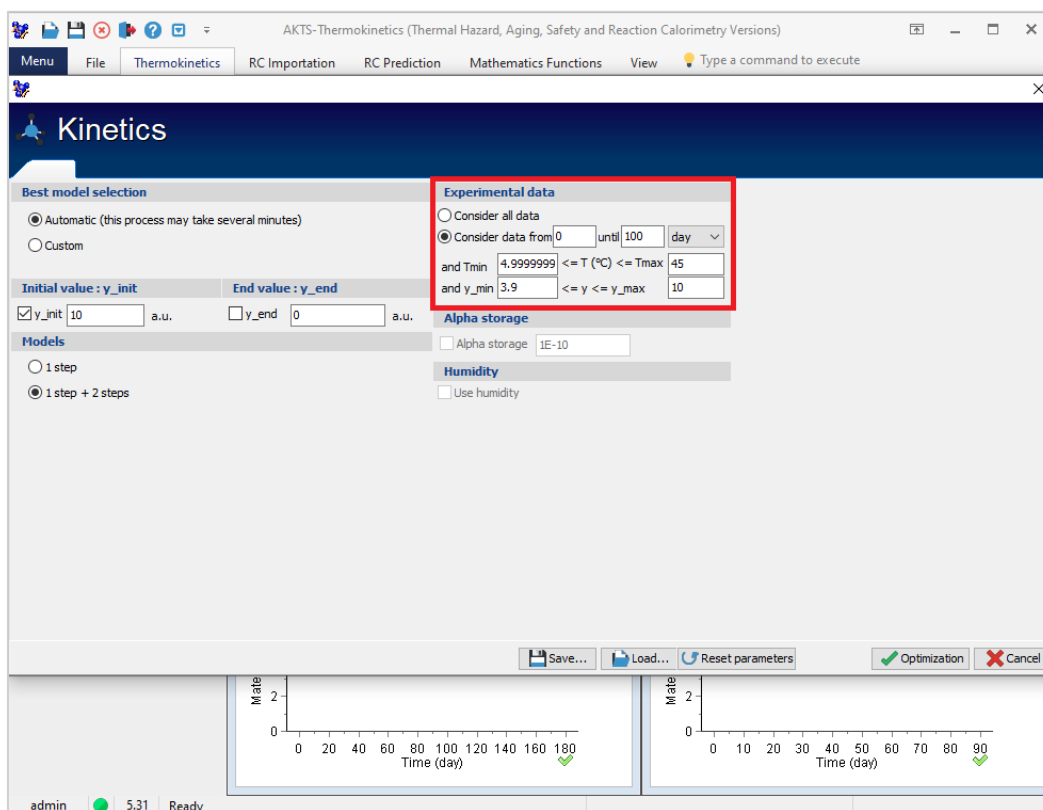


FIG. 2 - 最良のKineticsモデルの決定中に、Kinetics分析で使用するデータの範囲を変更することができます。

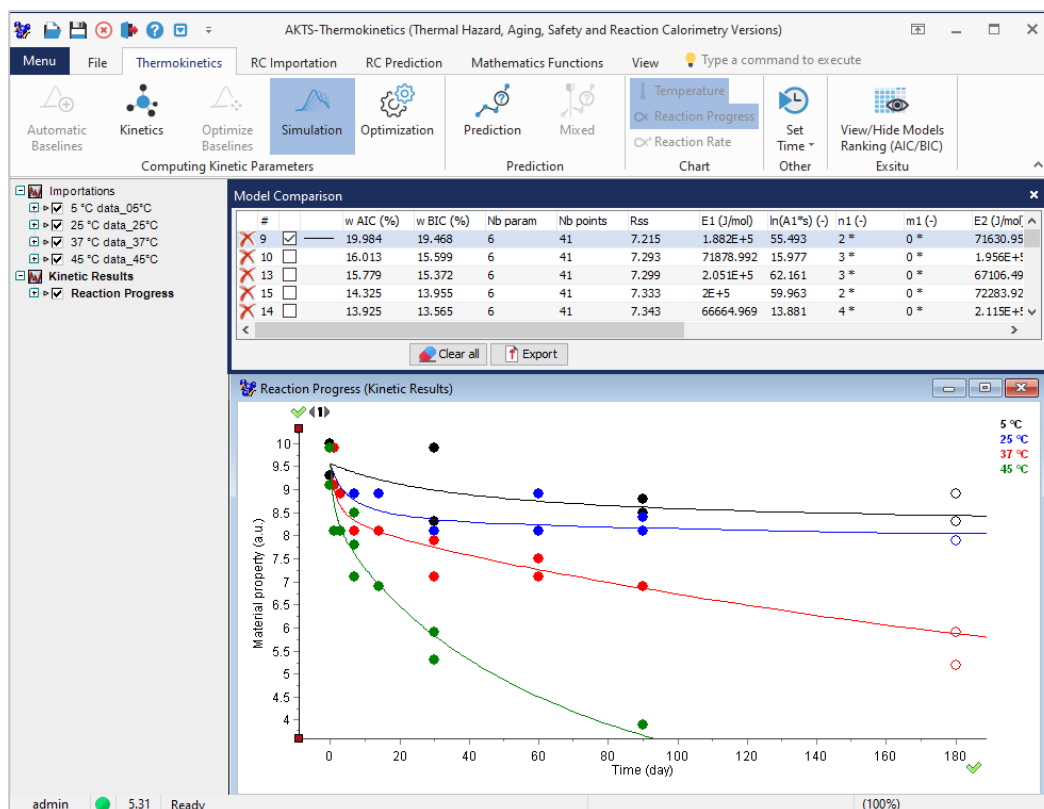


FIG. 3 - 検討対象のすべてのモデルについて速度論的パラメータが決定され、最良のモデルに対して実験点（黒丸）の適合が表示されます。速度論的分析では、100日までに記録された実験点のみが考慮されました。180日後に収集された実験ポイント（中空のサークル）は、検証のみに使用されます。

予測バンドの決定（例：95%信頼区間）と予測の検証

予測バンドは、応用統計で頻繁に使用されるモンテカルロ・アプローチに基づくブートストラップ法によって決定されます。統計分析では、残差またはデータポイントのリサンプリングから選択できます。

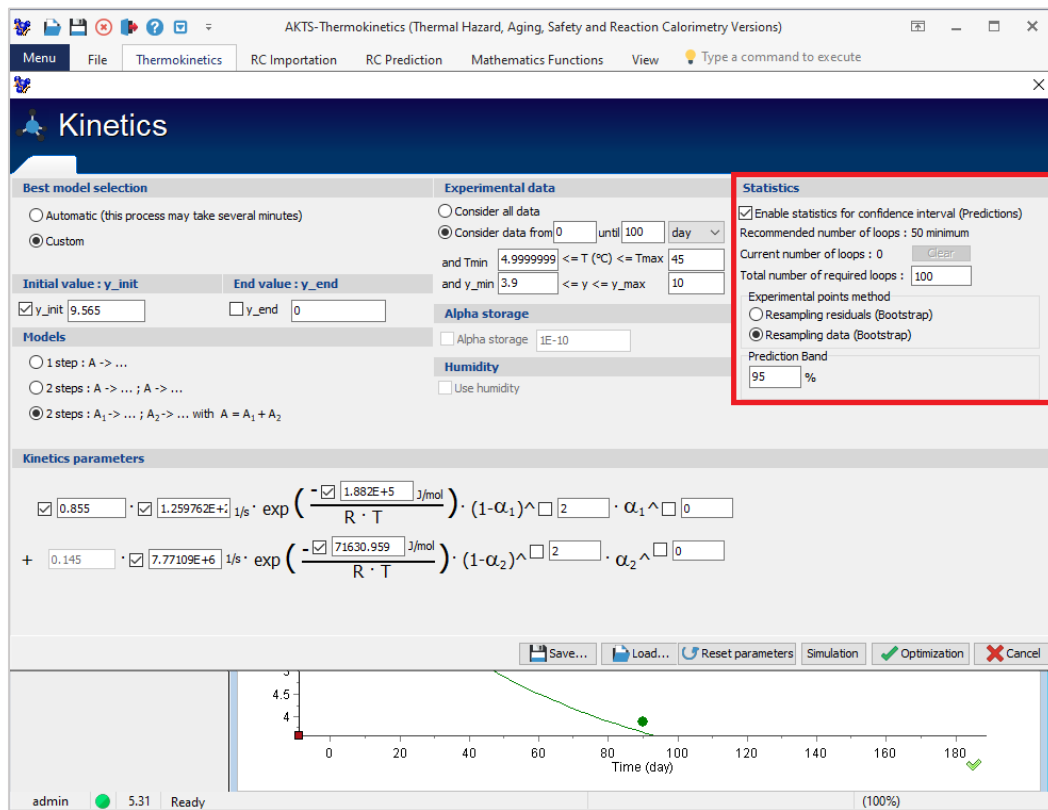


FIG. 1 - 予測バンドの決定（95%信頼区間）。
統計分析では、残差またはデータポイントを適用できます。

以下のプロットは、45、37、25、および5°Cで収集されたデータから評価された最良の速度論モデルに基づく5°Cでの反応過程の予測を示しています（黒丸）。180日後に収集されたデータポイントは、予測の検証に役立ちます。 破線は、95%の信頼度で予測バンドを示しています。

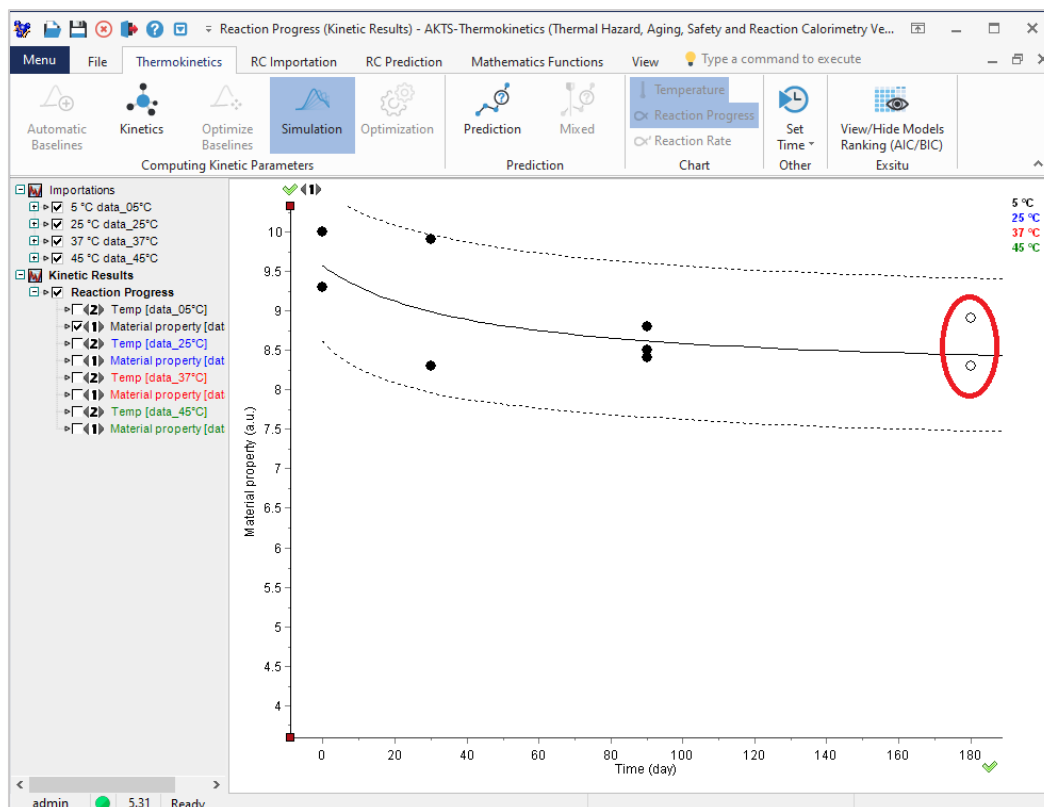


FIG. 2 - 5°Cでの材料特性の変化の予測。

速度論分析では考慮されなかった、6か月後に記録された実験ポイントは、予測の検証に役立ちます。
95%の確率で、すべての実験ポイントが予測帯域に含まれます。

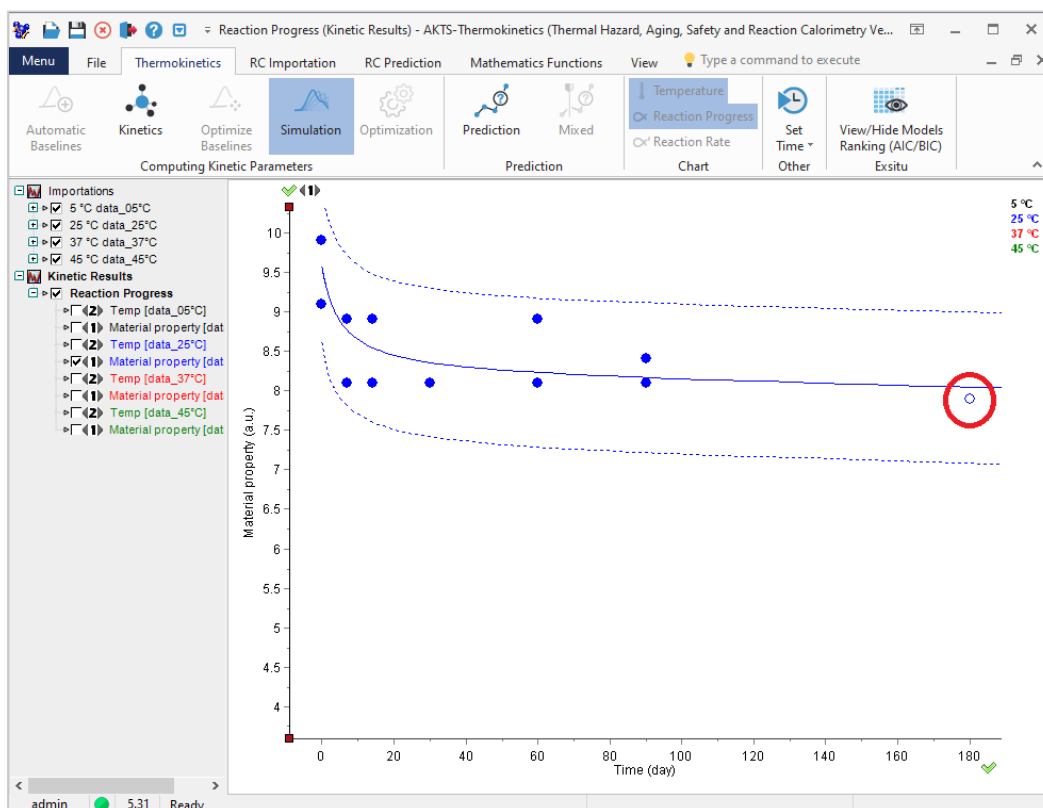


FIG. 3 - 25°Cでの材料特性の変化の予測。

速度論的分析では考慮されなかった、6か月後に記録された実験ポイントは、予測の検証に役立ちます。

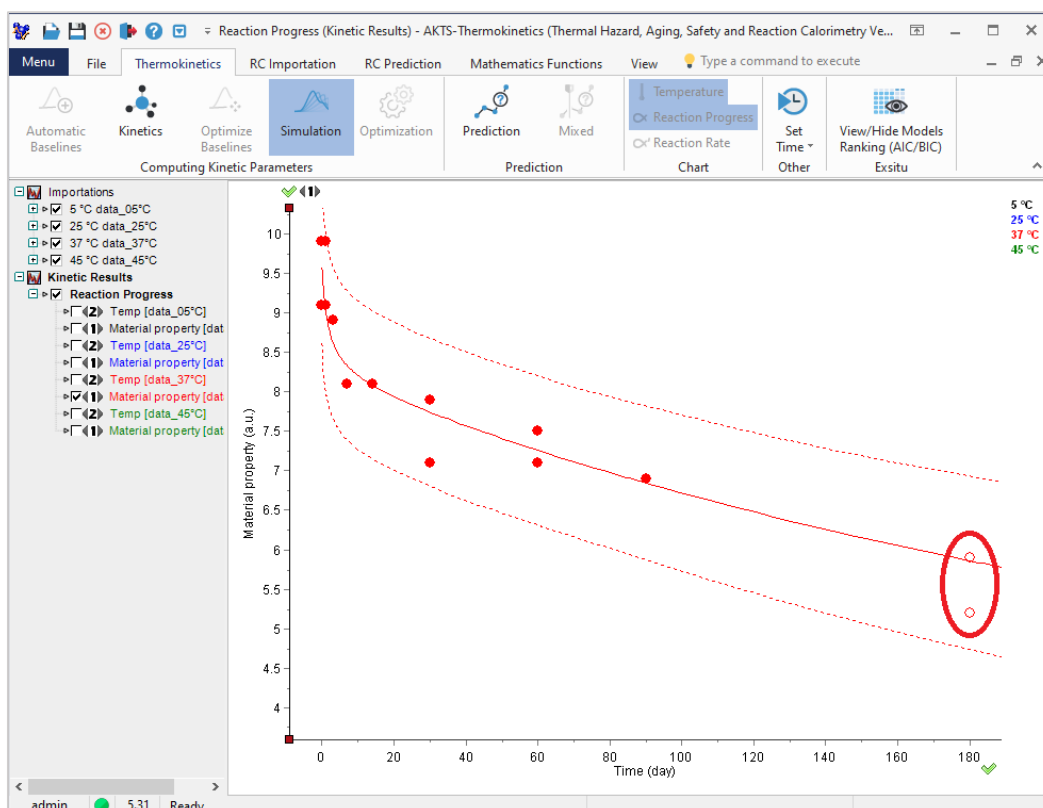


FIG. 4 - 37°Cでの材料特性の変化の予測。

速度論分析では考慮されなかった、6か月後に記録された実験ポイントは、予測の検証に役立ちます。

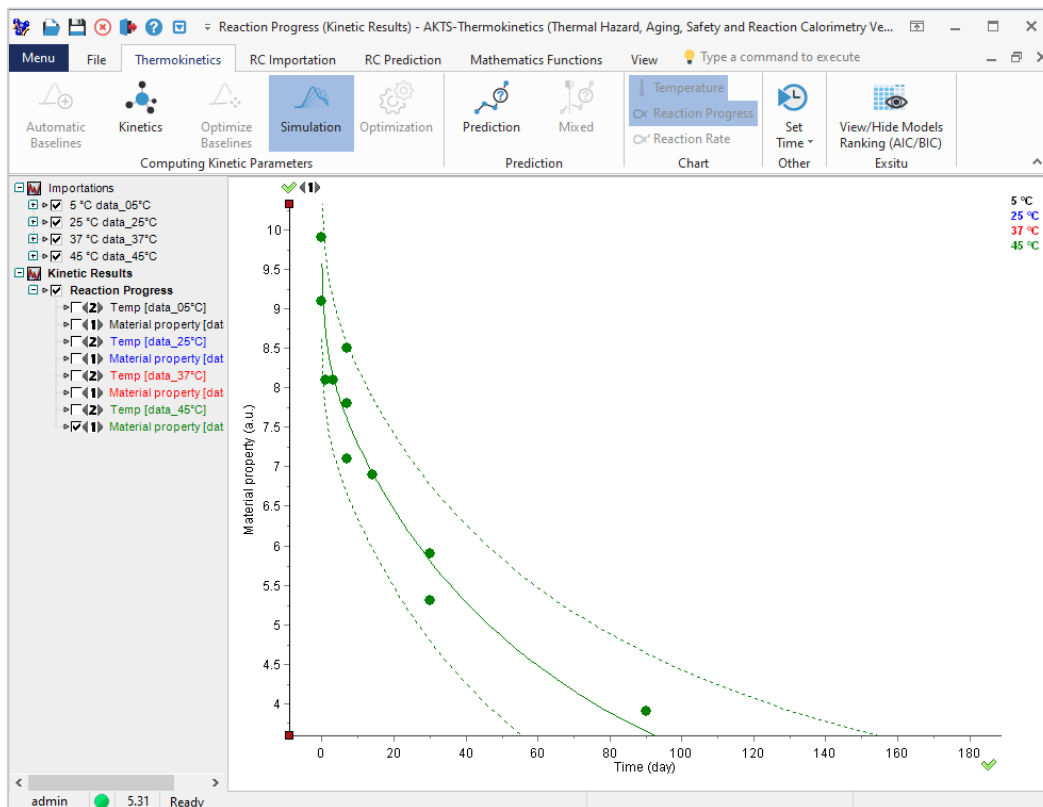


FIG. 5 - 45° Cでの材料特性の変化の予測。
破線は、95%の信頼度で予測バンドを示しています。

予測バンドによる材料特性の変化の予測 (ランダム化された温度変動条件下)

AKTS Thermokinetics Sparse Data ソフトウェア (TKsd) を使用すると、最終使用前の保管および輸送中に発生する任意の温度条件下での材料の安定性と劣化の程度をシミュレーションできます。

ソフトウェアは、ブートストラップ法によって95%の信頼度で予測バンドを評価します（プロットの破線）。

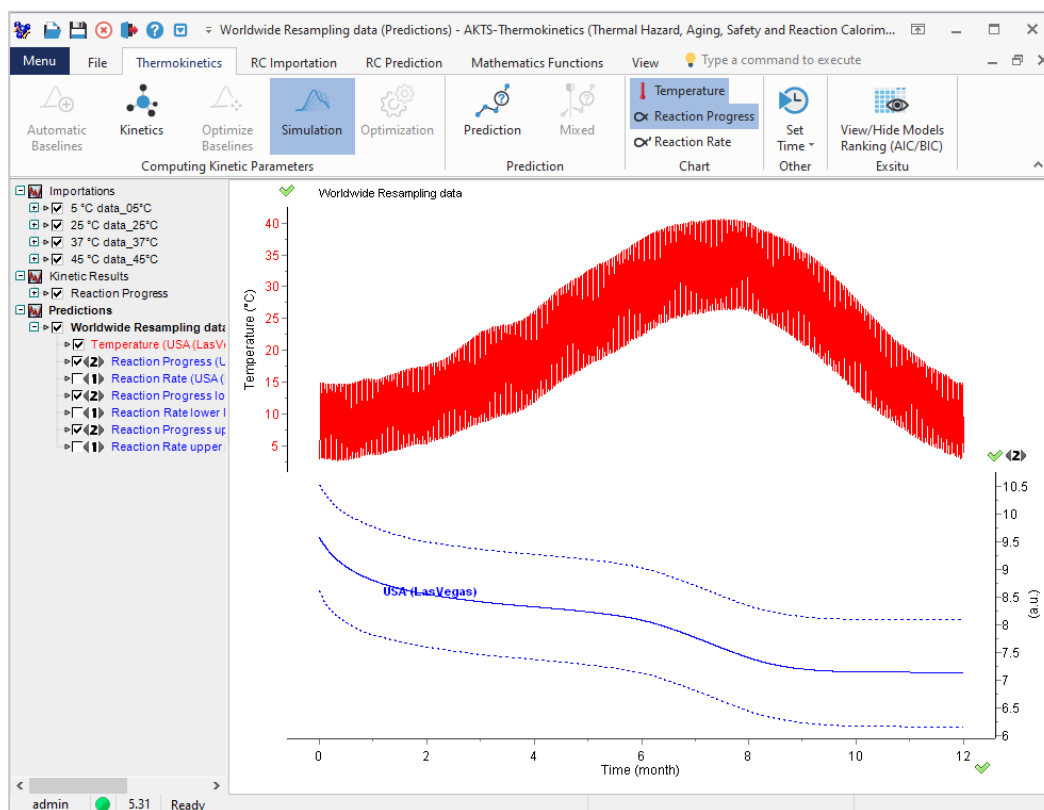


FIG. 1 - 反応の進行程度に対する毎日の気候変動温度（ここではラスベガス）の影響。
破線は、95%の信頼度で予測バンドを示しています。

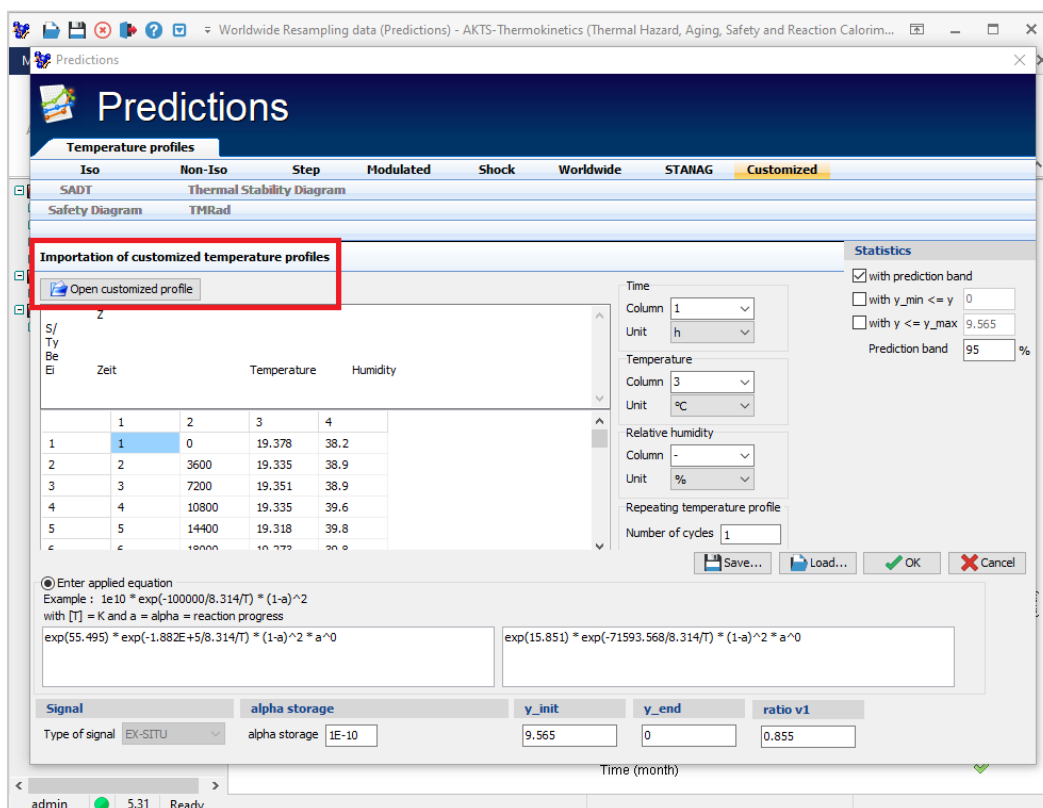


FIG. 2 - 反応コースに対する温度変動の影響は、カスタマイズされた温度プロフィールについて評価できます。

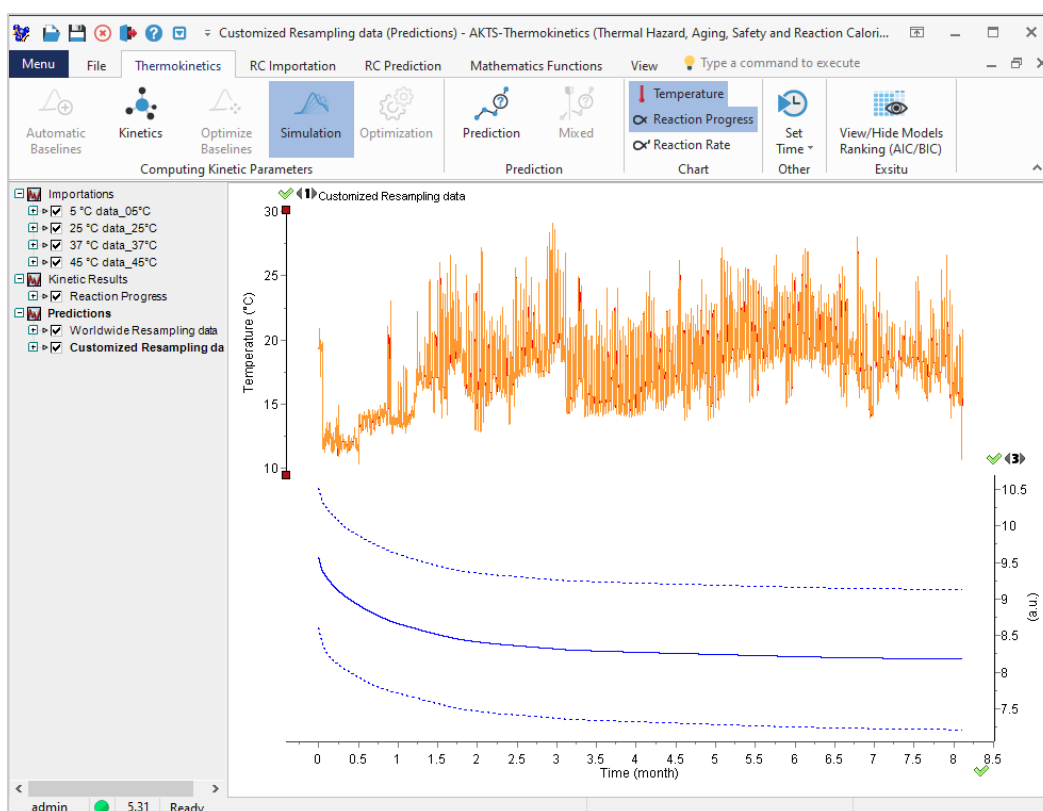


FIG. 3 - 一般的に適用されるデータロガーによって記録された温度変動が反応過程に及ぼす影響。破線は、95%の信頼度で予測バンドを示しています。