

The logo for TKsd, consisting of the letters 'TKsd' in a bold, white, sans-serif font against a dark teal background.

# THERMOKINETICS Sparse Data Software (TKsd)

Evaluation of Kinetic Parameters  
from Sparse, Discontinuously Collected  
Thermoanalytical Data

## CONTENT

AKTS E-Learning

[www.akts.com/tksd/e-learning](http://www.akts.com/tksd/e-learning)

Palmetrics

E-LEARNING  
WEBINAR

1

## TABLE OF CONTENTS

### THERMOKINETICS SPARSE DATA SOFTWARE (TKSD) BASED ON ADVANCED KINETIC AND STATISTICAL MODEL SELECTION APPROACHES (AIC&BIC)

Data collection and importation .....	2
Kinetic analysis .....	2
Evaluation of kinetic models and parameters .....	2
Ranking of kinetic models according to statistical criteria AIC & BIC .....	2

### PREDICTIONS

Isothermal temperature mode, Time-Temperature-Transformation (TTT) diagram .....	2
Step-wise temperature mode .....	2
Modulated temperature mode .....	2
Worldwide real atmospheric temperature profiles.....	2
STANAG climatic categories .....	2
User customized temperature mode .....	2
Mixed temperature modes.....	2
Kinetic analysis based on noisy sparse data.....	2
Determination of prediction bands (e.g. 95% confidence) and verification of the predictions .....	2
Prediction of the change of material properties with the prediction bands at randomized temperature fluctuations .....	2

## 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

### 熱動力学スパース・データソフトウェア (TKSD)

データの収集とインポート	5
速度論的分析	12
速度論モデルとパラメータの評価	13
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	14
等温温度モード、時間-温度-変換 (TTT) 図	17
段階的温度モード	22
変調温度モード	26
世界の気象条件の気温プロファイル	27
STANAG 気候カテゴリ	28
ユーザがカスタマイズした温度モード	29
混合温度モード	31
ノイズの多いスパース・データに基づく速度論的分析	32
予測バンドの決定 (例: 95%信頼区間) と予測の検証	34
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)	38

## AKTS E-LEARNING

### THERMOKINETICS SPARSE DATA SOFTWARE (TKsd) BASED ON ADVANCED KINETIC AND STATISTICAL MODEL SELECTION APPROACHES (AIC&BIC)

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 Software allows, among others:

- ▶ Life-time prediction from small amount of experimental points
- ▶ Determination of the prediction bands
- ▶ Simulation of the reaction course under any temperature mode
- ▶ Verification of the predictions by additional experimental data

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

---

## DATA COLLECTION AND IMPORTATION

---

At least 20-30 experimental points have to be collected at a minimum of three temperatures. Additional experiments at different temperatures or additional time-points increase the accuracy of the kinetic analysis. In our case study the experiments used for kinetic analysis were performed at 45, 37, 25 and 5°C.

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。

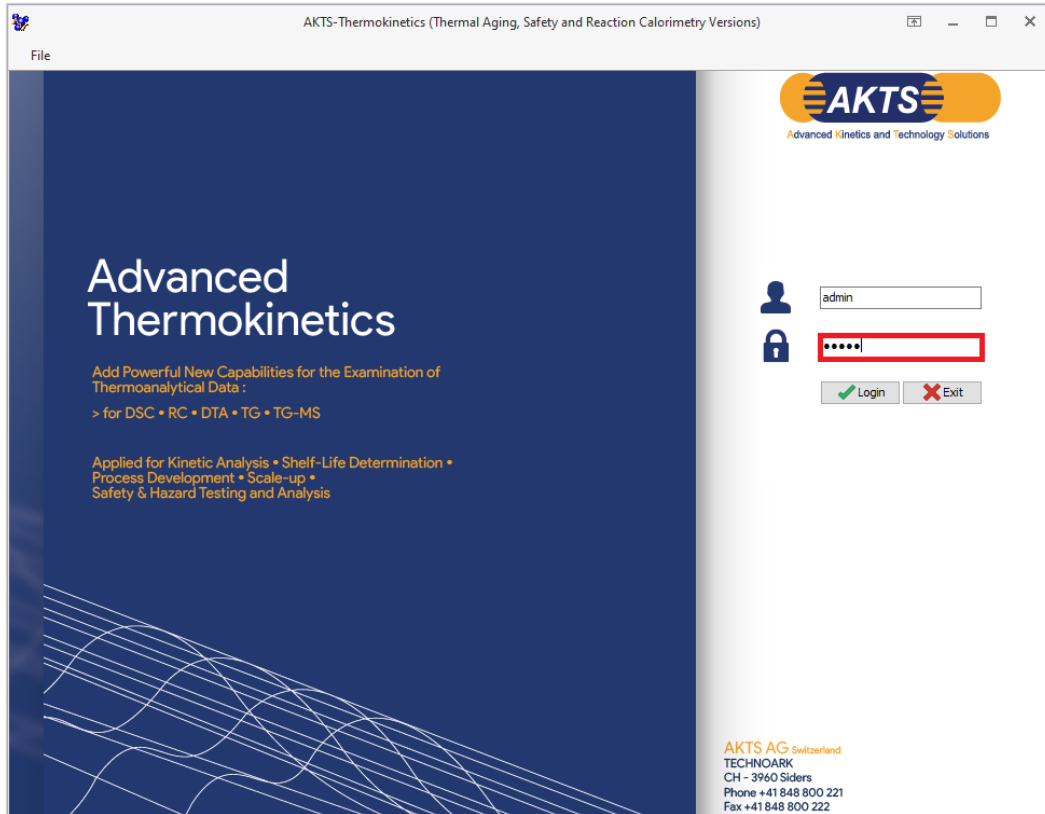


FIG. 1 - Introducing password to start the AKTS-Thermokinetics software (TKsd).  
**AKTS-Thermokinetics** ソフトウェア (TKsd) を起動するためのパスワードの導入。

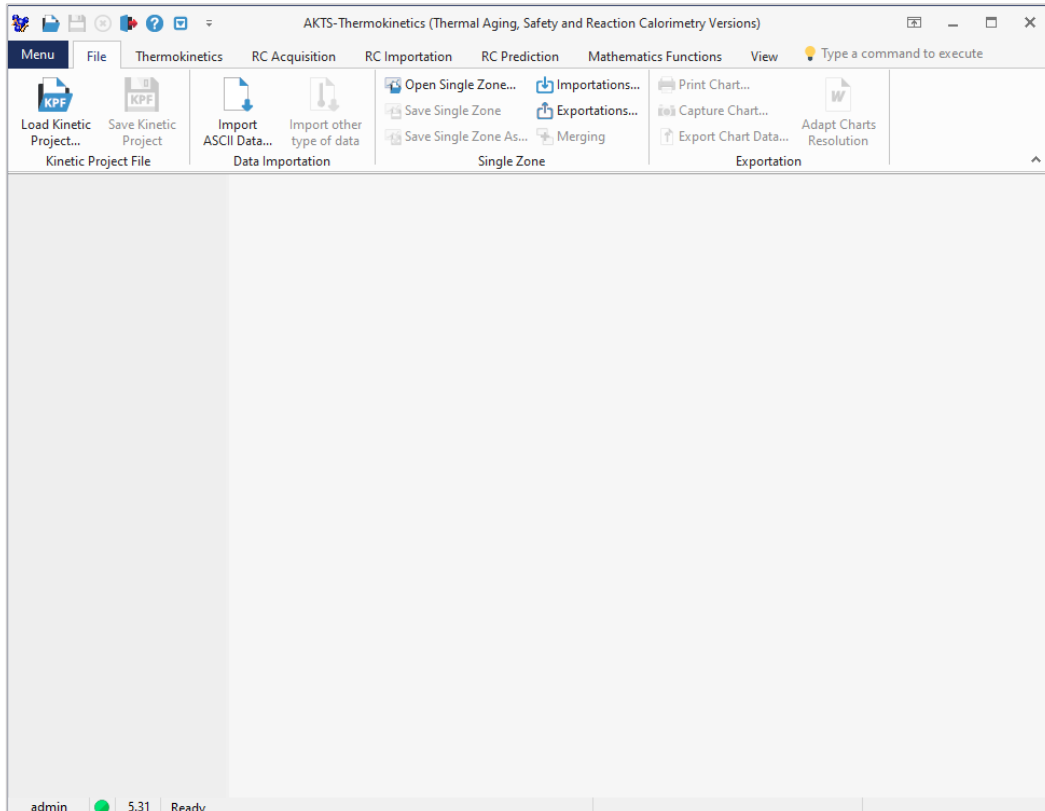
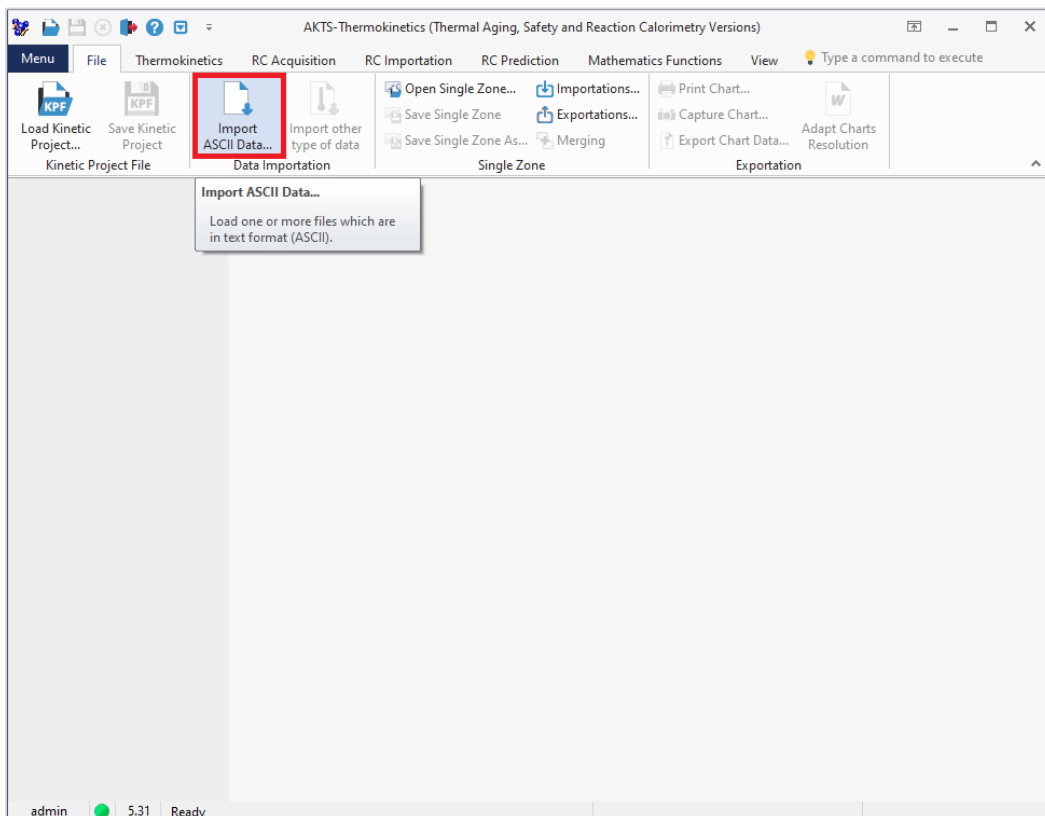


FIG. 2 - Opening screen of TKsd  
**TKsd** のオープニング画面



**FIG. 3** - Importation of ASCII-data (.txt).  
ASCII データ (.txt) のインポート。

The user can import any data in ASCII-format (.txt-files) independent of its source containing information about:

- ▶ Time
- ▶ Temperature
- ▶ Measured quantity changing as a function of time and/or temperature and/or relative humidity as e.g. the sample mass, heat flow, concentration of active component, amount of degradation product etc.

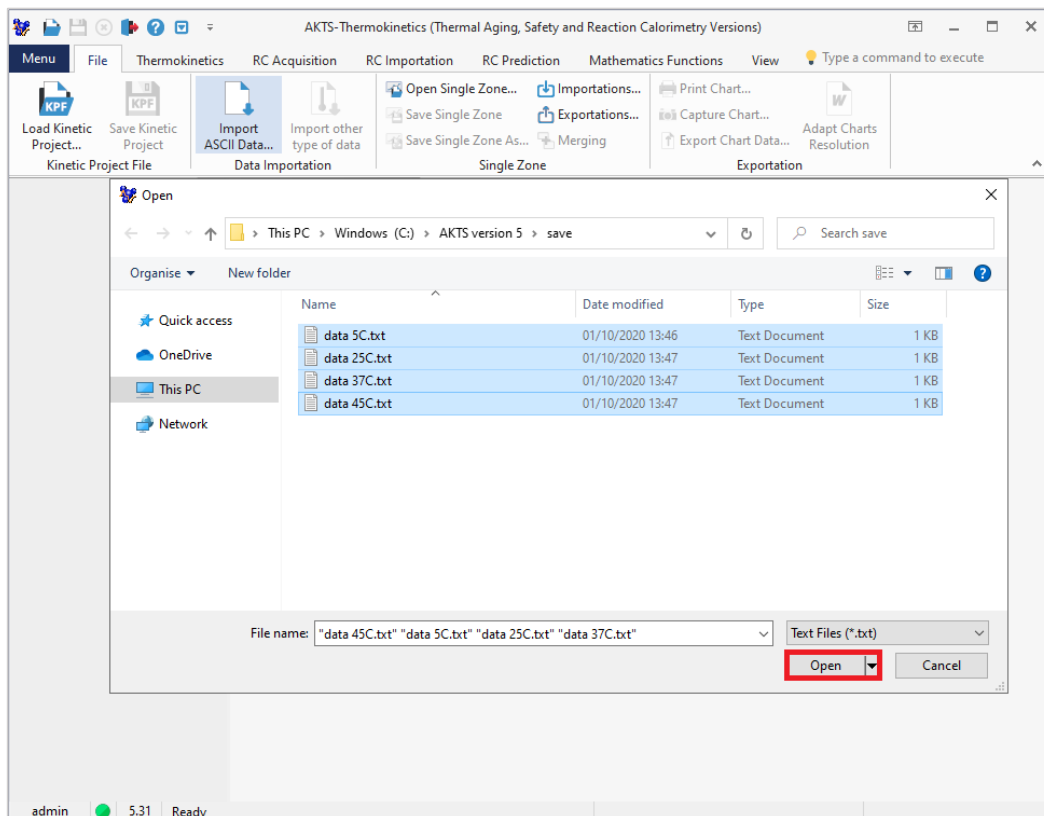
ユーザは以下に関する情報を含むソースに関係なく、ASCII形式(.txtファイル)で任意データをインポートできます。

\*時間

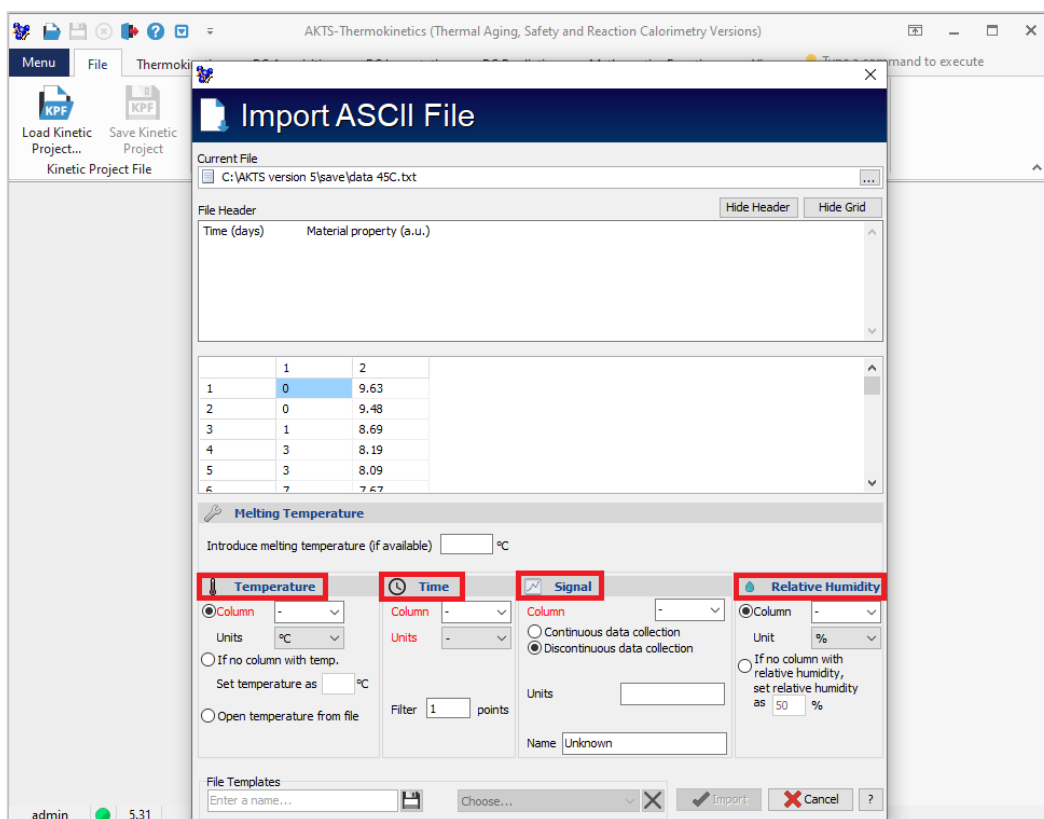
\*温度

\*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。

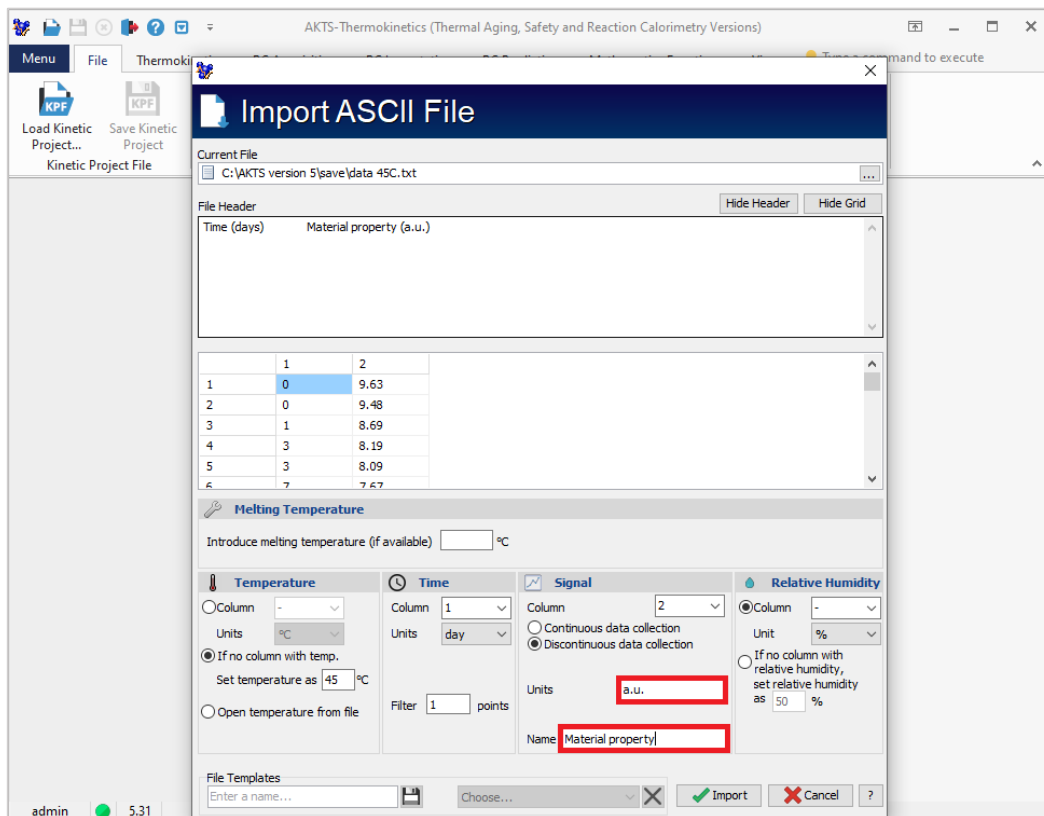
サンプルの質量、熱流、有効成分の濃度、分解生成物の量など。



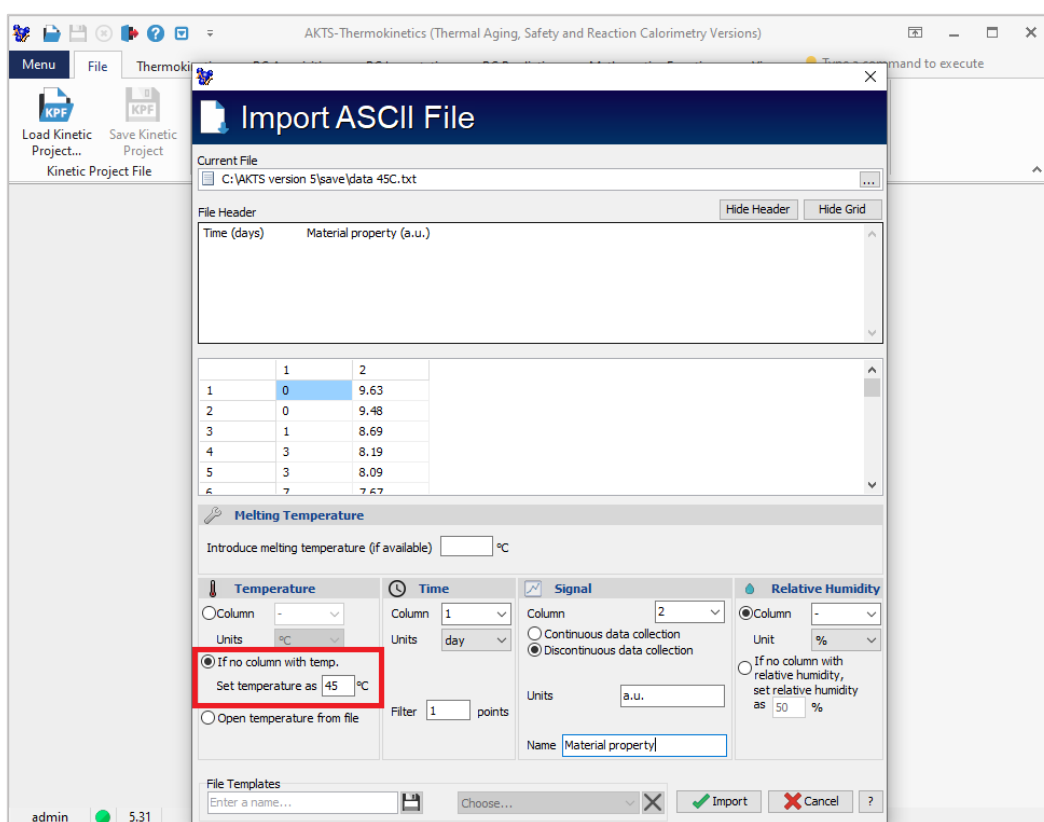
**FIG. 4** - Selection of the requested data files.  
 要求されたデータファイルの選択。



**FIG. 5** - Selection of temperature, time, measured quantity (signal) and relative humidity.  
 温度、時間、測定量（信号）、相対湿度の選択。

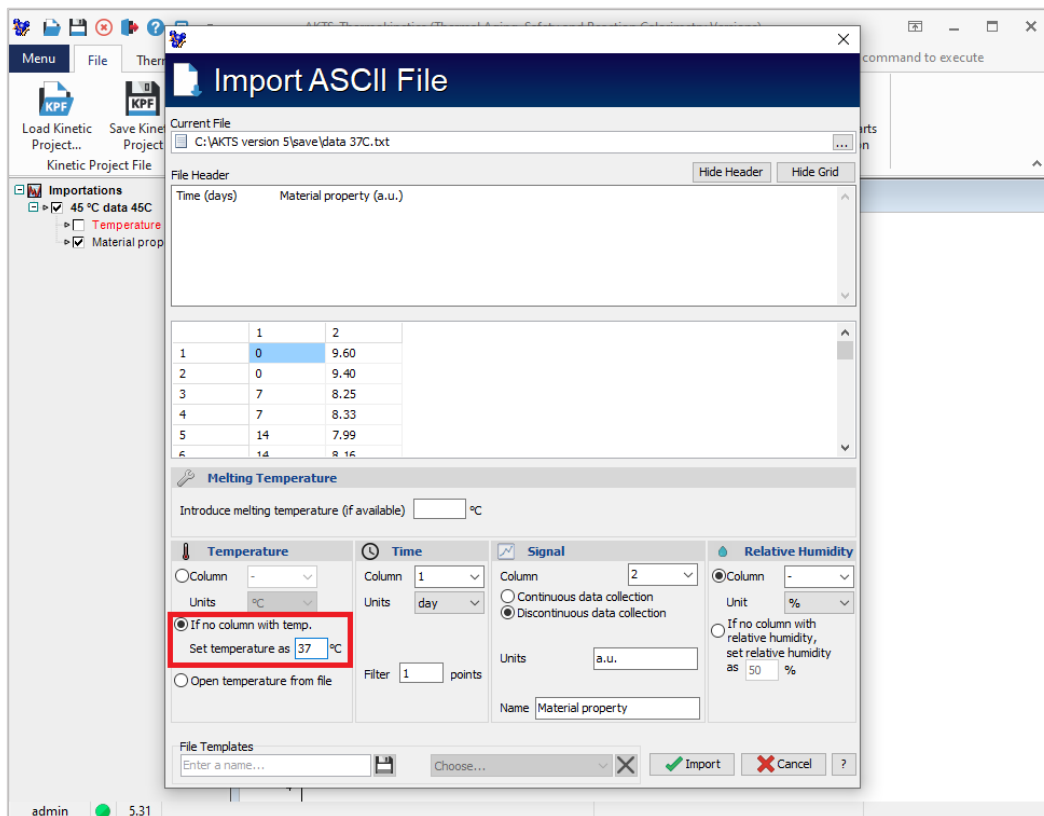


**FIG. 6** - Defining the name and units of the measured quantity.  
 測定量の名前と単位を定義します。

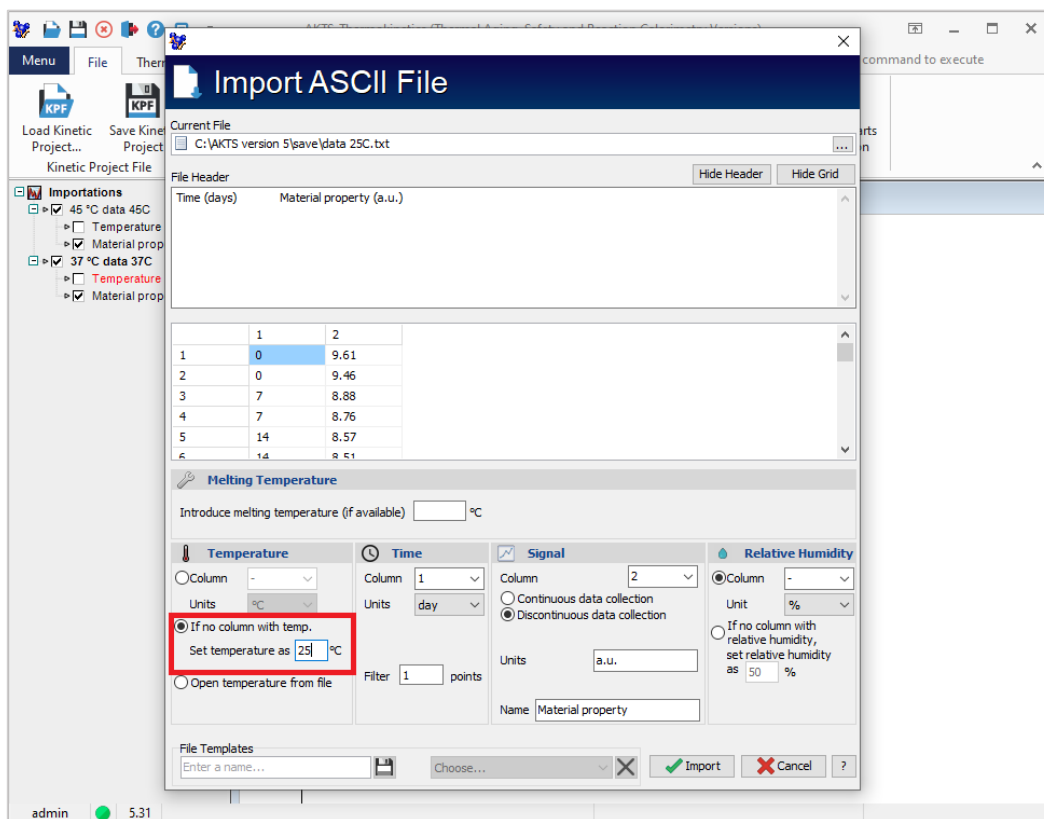


**FIG. 7** - Specifying temperature (here 45°C) if the temperature column is not included in the ASCII data files.  
 温度列が ASCII データファイルに含まれていない場合は、温度（ここでは 45° C）を指定します。





**FIG. 8** - Introducing data set recorded at 37°C.  
 37°Cで記録されたデータセットを導入します。



**FIG. 9** - Introducing data set recorded at 25°C.  
 25°Cで記録されたデータセットを導入します。

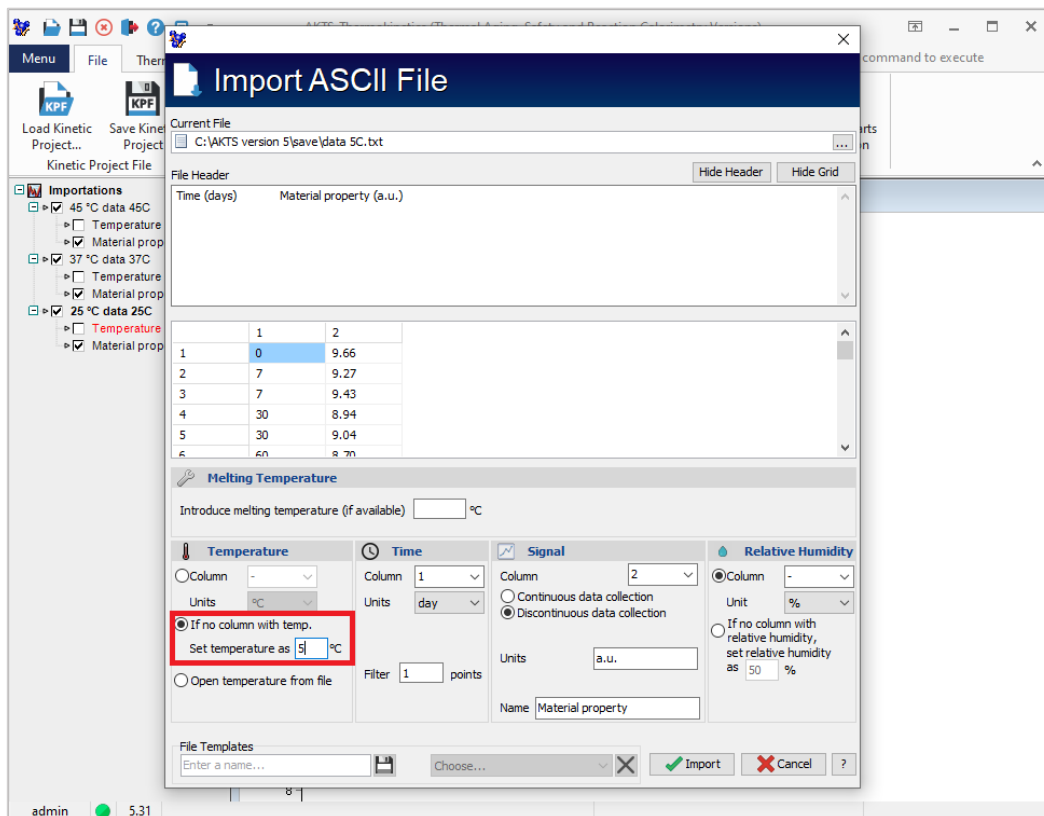


FIG. 10 - Introducing data set recorded at 5°C.

5°Cで記録されたデータセットを導入します。

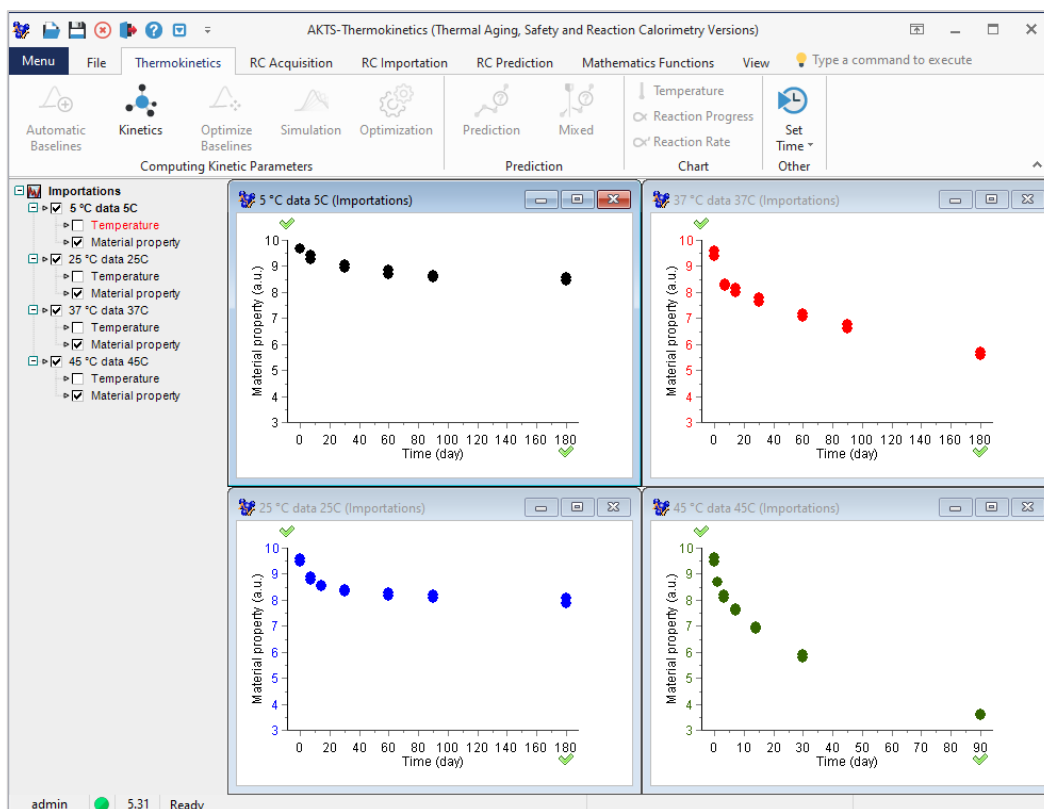
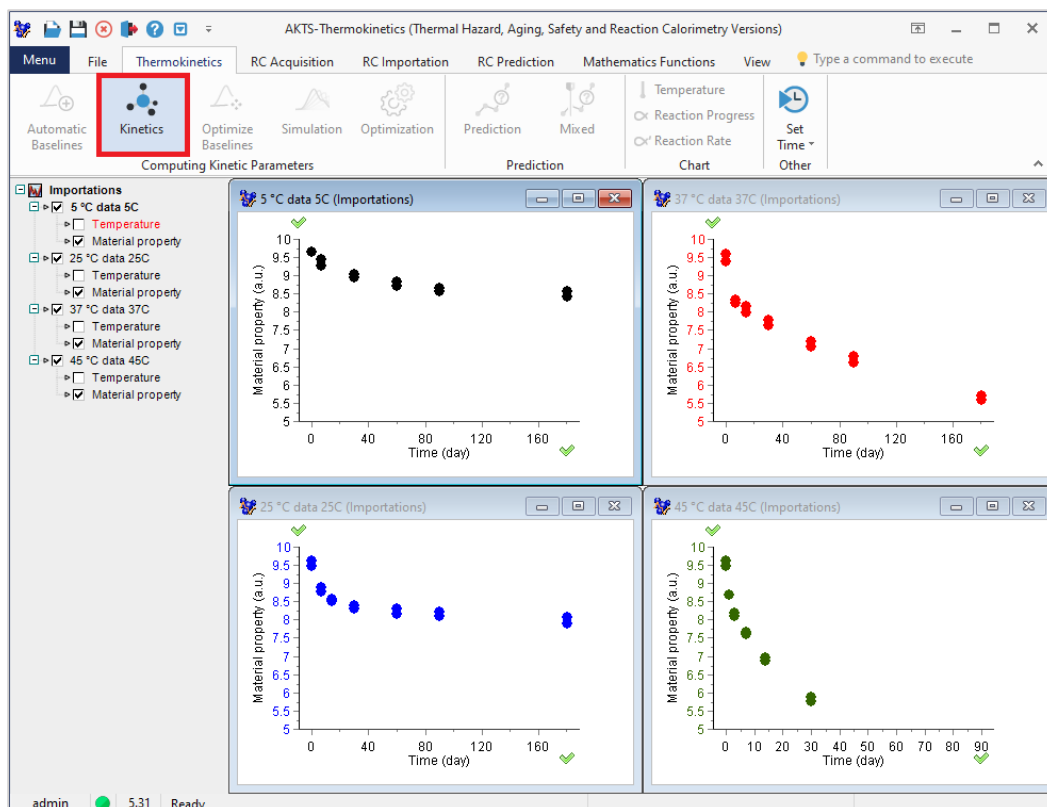


FIG. 11 – Graphical presentation of the imported sparse data collected at 5, 25, 37 and 45°C.

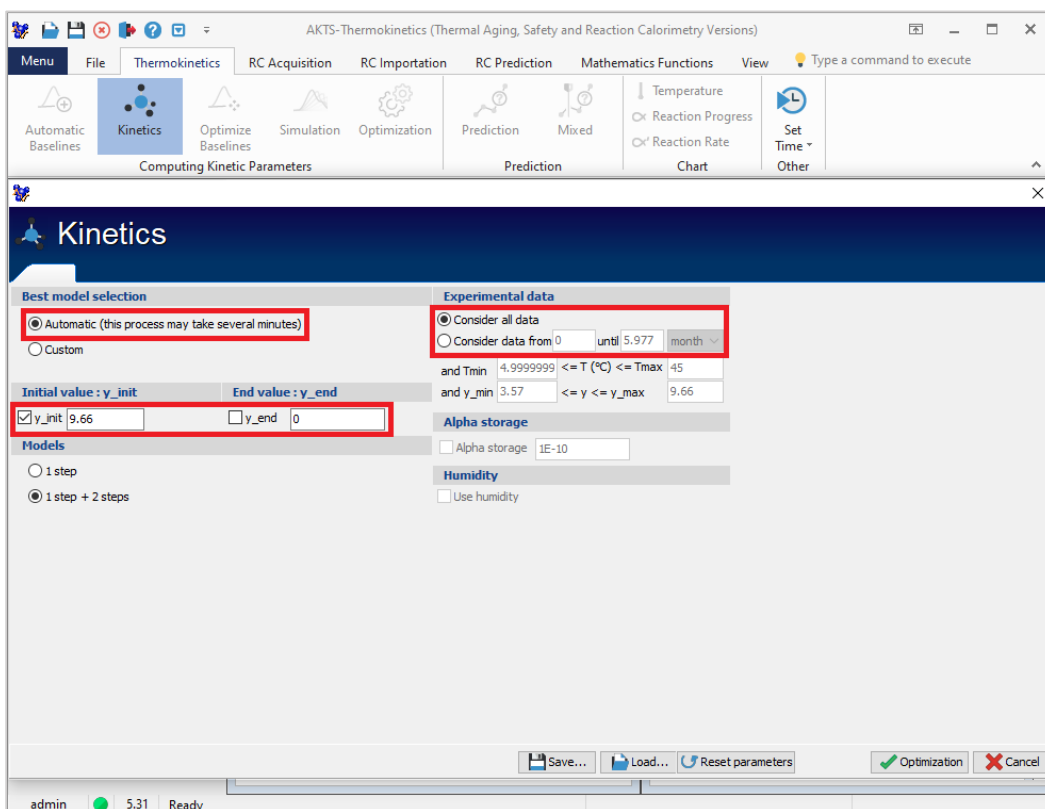
5、25、37、および45°Cで収集されたインポートされたスパース・データのグラフ表示。

# KINETIC ANALYSIS



**FIG. 1** – Choose the “Kinetics” tool; data collected at 45, 37, 25 and 5°C will be used in the kinetic analysis.

「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。



**FIG. 1** - Evaluation of Kinetic Models and parameters. In this example: (i) For the best model selection ("1 step & 2 steps") the **Automatic mode** is chosen (ii) The "y-init"-value is checked, therefore it will be optimized during calculations. (iii) The y-end value is unchecked and set to zero, therefore during calculations the final y-end value is forced to be zero. (iv) All data are considered in the kinetic analysis.

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。

#### Best model selection:

For the best model selection one can choose between the **Automatic** (recommended) or the **Custom** mode which is more advanced and requires manual introduction of the kinetic equations.

User can choose between:

- ▶ "1 step" (for one-stage reaction)
- or
- ▶ "1 step & 2 steps" (for two-stages reaction)

Successive models are consecutively checked to find the best fit of the experimental data. During fitting procedure all kinetic models present in the software library (for one- and two-stages reactions) are considered.

#### 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段階の反応用）が考慮されます。

**Input of “Initial” and “End” values (“y-init” and “y-end”):**

「初期」および「終了」値の入力（「y-init」および「y-end」）

The “Initial” and “End” values are generally picked up from the experimental data points however the user has the possibility to fix or optimize these values during calculations.

- ▶ If the box is checked, the y-init, y-end or both values are optimized during calculations.
- ▶ If the box remains unchecked, y-init, y-end or both values are forced to the entered values accordingly.

「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:**

During the determination of the best kinetic model one can change the range of data used in the kinetic analysis – see the red-marked top-right rectangle

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され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。

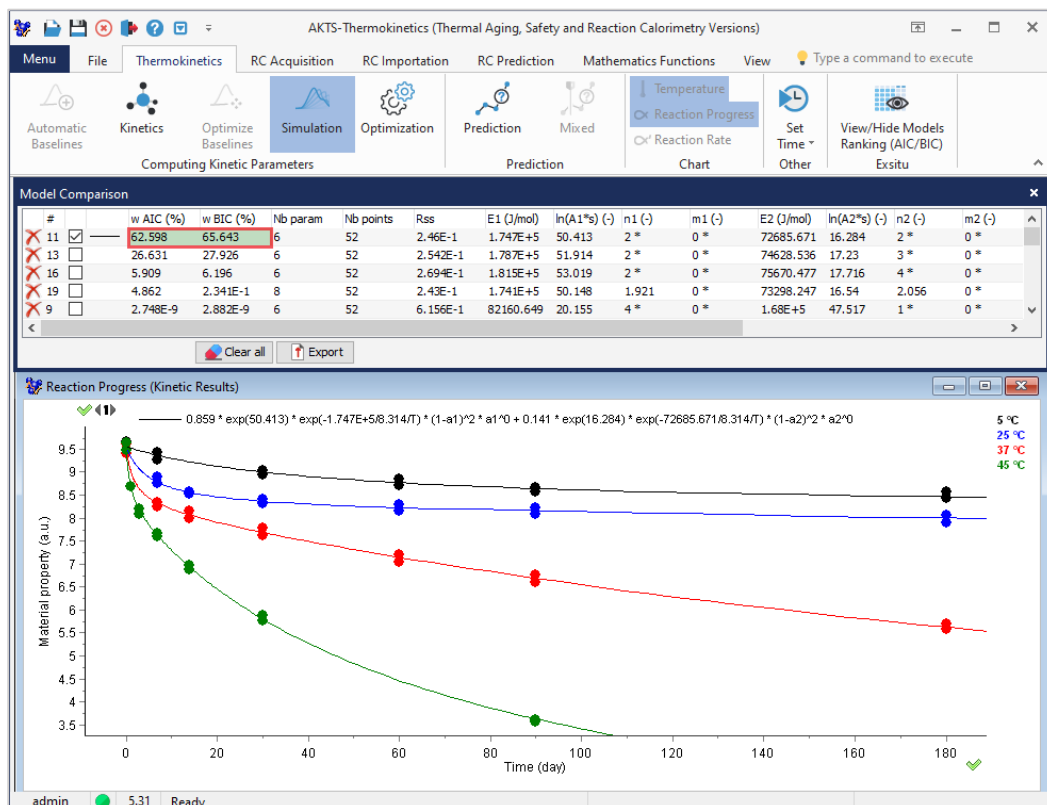
## RANKING OF KINETIC MODELS ACCORDING TO STATISTICAL CRITERIA AIC & BIC

The selection of the best kinetic models describing the reaction course is based on Akaike and Bayesian Information criteria (AIC&BIC). The application of both criteria helps balance between the goodness of the fit of the experimental results by the prediction curves, the number of required models and the number of parameters used.

- ▶ During selection of the best model not only the quality of fit (such as the sum of residual squares), but also the number of data points and model parameters are considered.
- ▶ Applied procedure indicates not only which model is more likely to be correct but also quantifies how much more likely by application of the AIC and BIC weights “w”.

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。

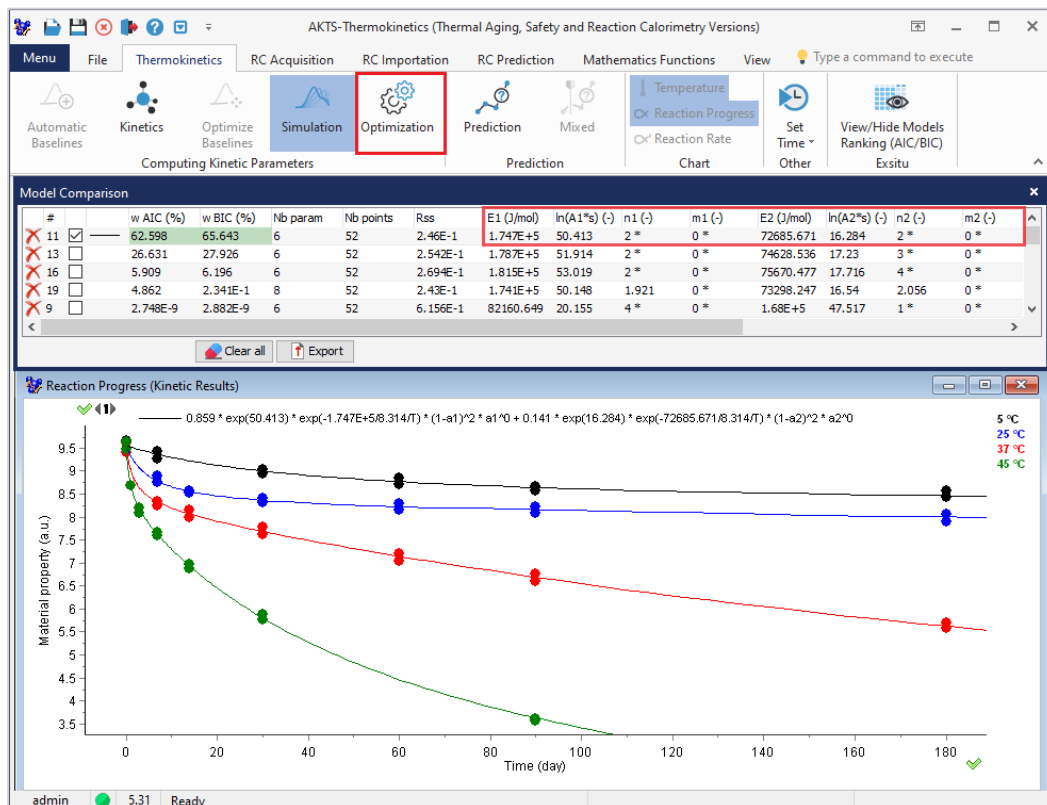
- ・ 最適なモデルを選択する際には、適合の質(残差の二乗の合計など)だけでなく、データポイント数とモデルパラメータも考慮されます。
- ・ 適用された手順は、どのモデルが正しい可能性が高いかを示すだけでなく、AIC および BIC の重み「w」を適用することによってどれだけ可能性が高いかを定量化します。



**FIG. 1 -** Kinetic parameters determined for all considered models and fit of experimental points (solid circles) by the best model. The best model has the highest weights (wAIC=ca.63% and wBIC=ca.66%).

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 -** Kinetic parameters of the best model after optimization. Parameters with fixed value (denoted by \*) were not optimized.

最適化後の最良モデルの速度論的パラメータ。

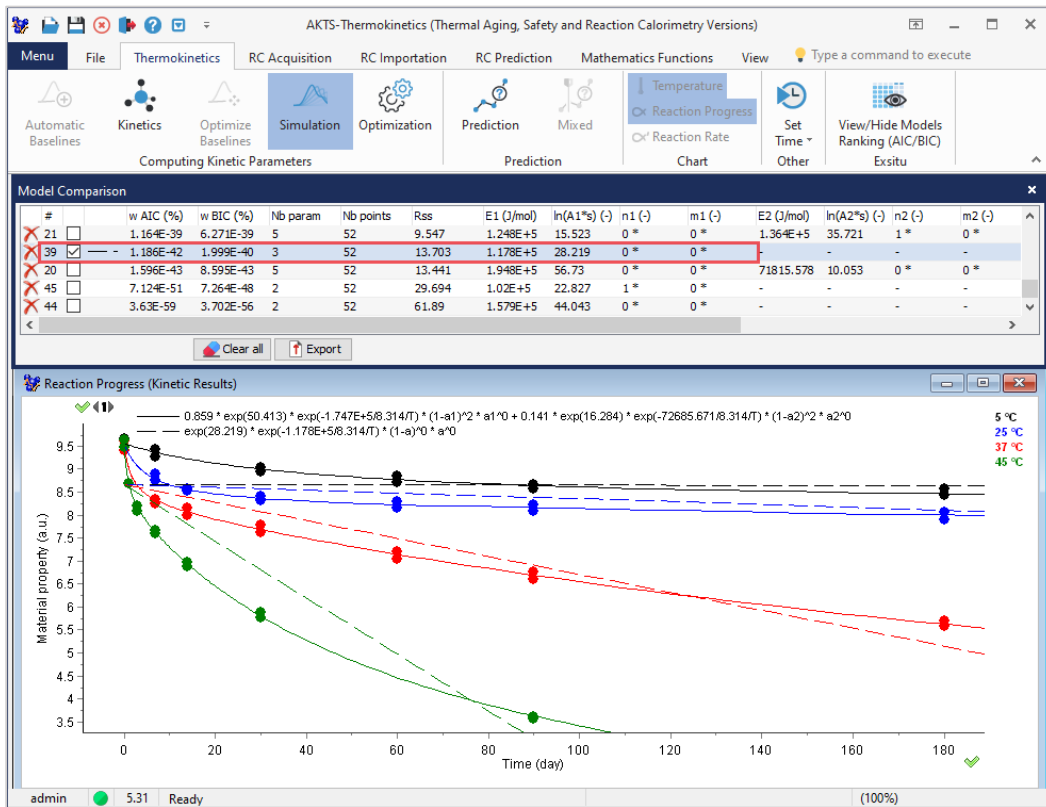
固定値 (\*で示される)のパラメータは最適化されませんでした。

The parameters of the best kinetic models can be additionally optimized after selection of the tool **«Optimization»**.

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。

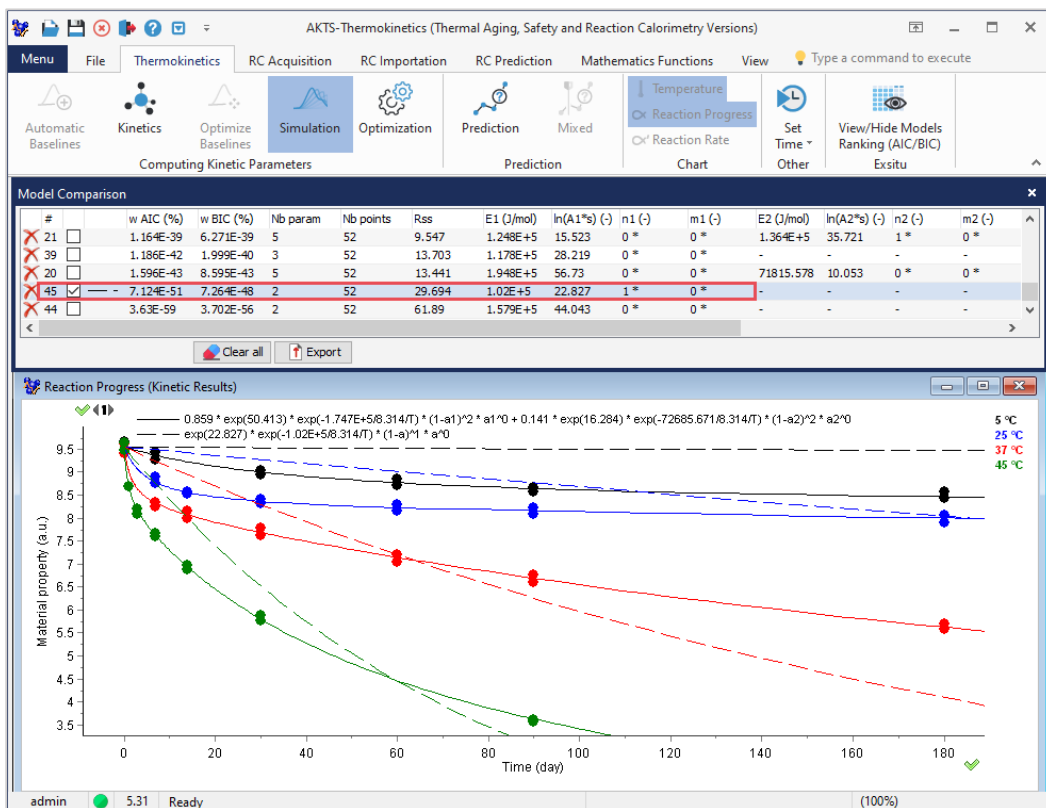
The software has already chosen which model is the best, but one can additionally select the other models (0-th order in Fig. 3 and 1-st order in Fig. 4) for comparison.

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 -** Fit of experimental data (solid circles) by the best model (solid lines) chosen according to Akaike and Bayesian criteria and by commonly applied 0-th order kinetic model (dashed lines).

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。

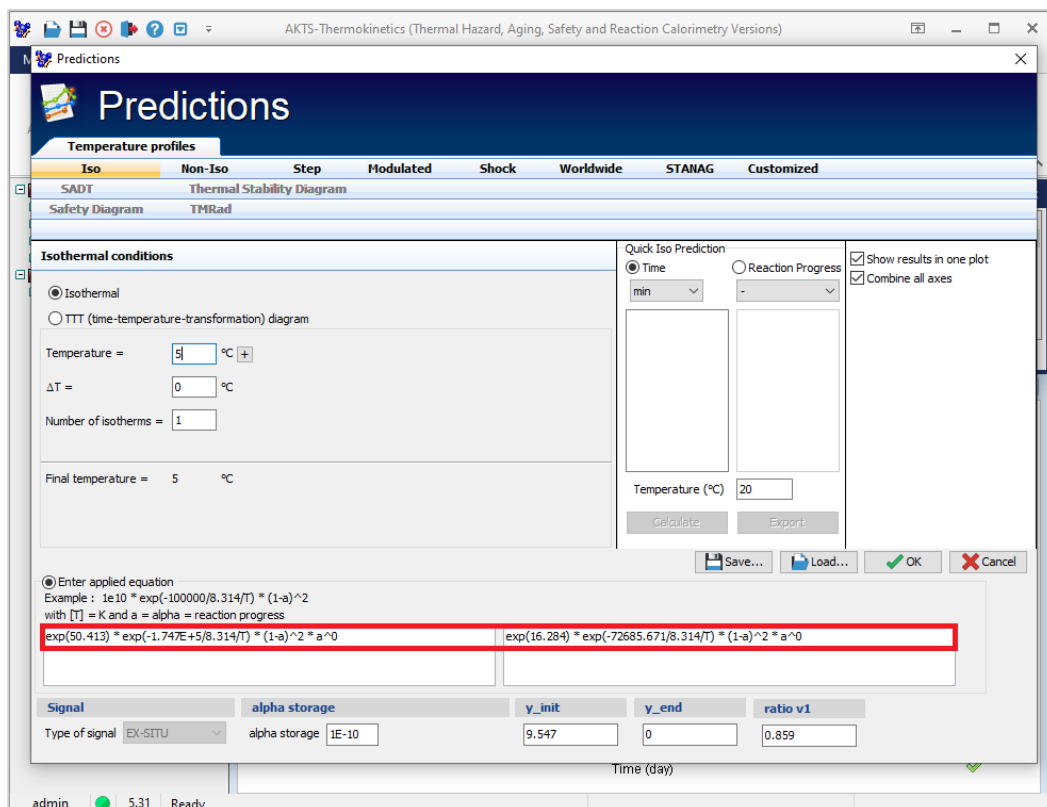


**FIG. 4 -** Fit of experimental data (solid circles) by the best model (solid lines) chosen according to Akaike and Bayesian criteria and by commonly applied first order kinetic model (dashed lines).

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。

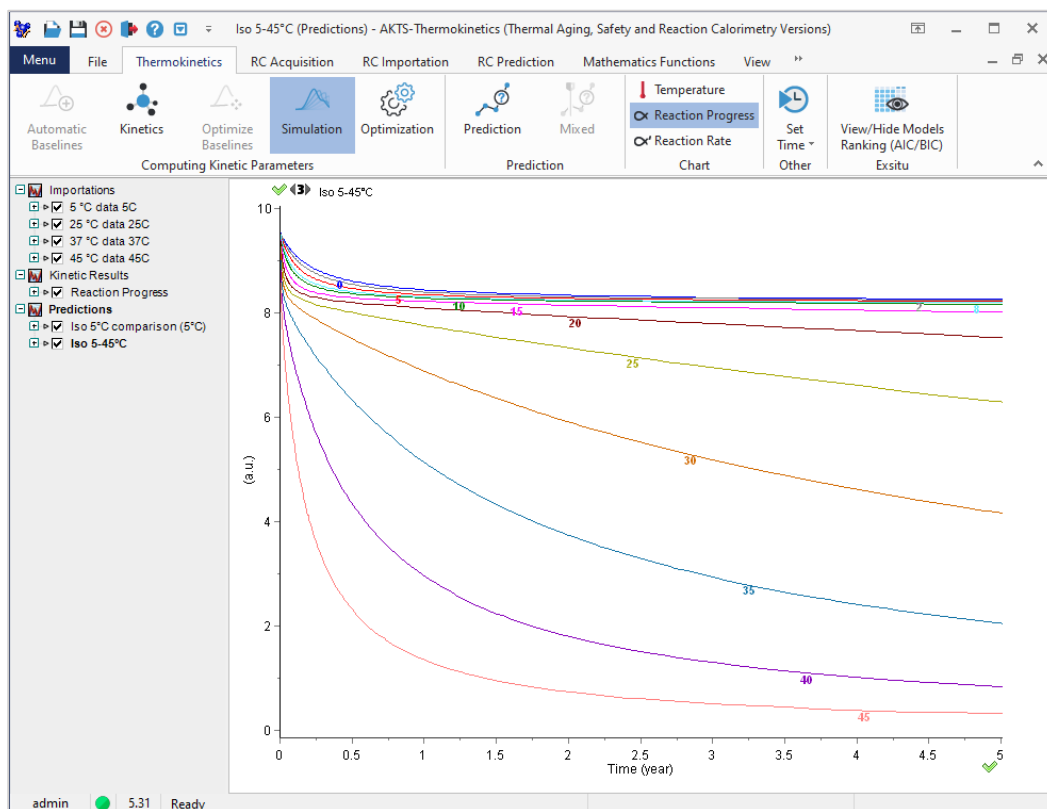


## ISOTHERMAL TEMPERATURE MODE, TIME-TEMPERATURE-TRANSFORMATION (TTT) DIAGRAM



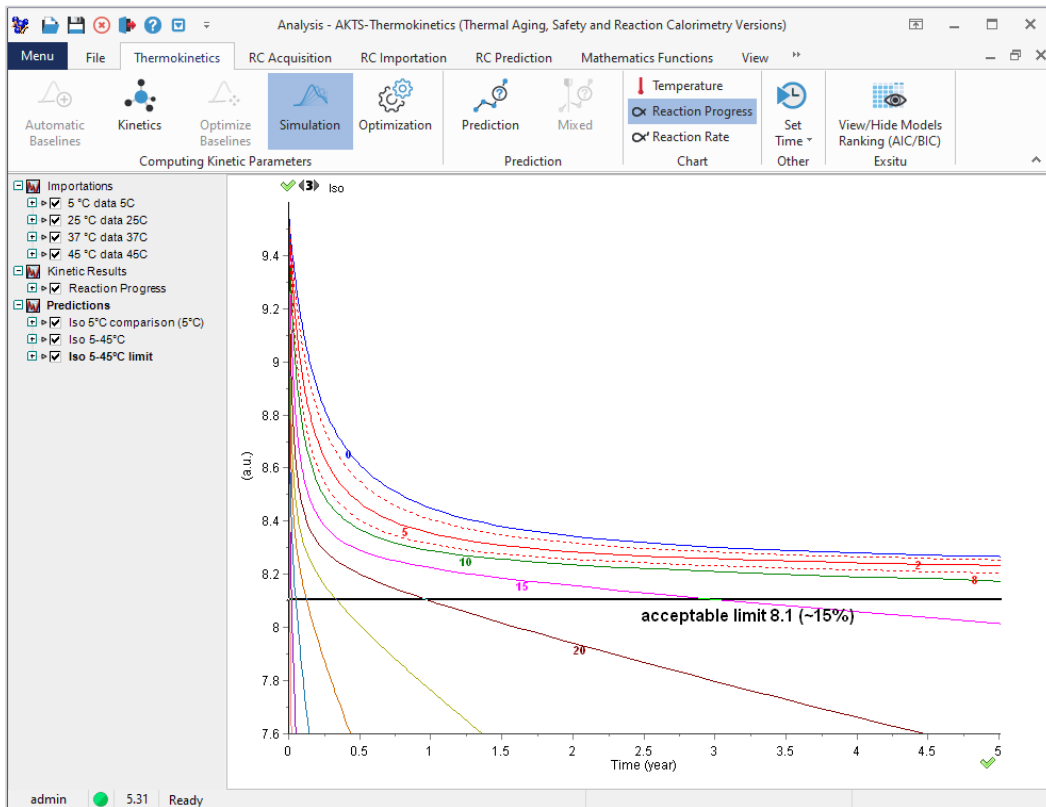
**FIG. 1** - In an automatic mode the best ranked kinetic model is automatically introduced and used for the predictions.

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** - Prediction of the reaction course at chosen temperatures (isothermal temperature mode).

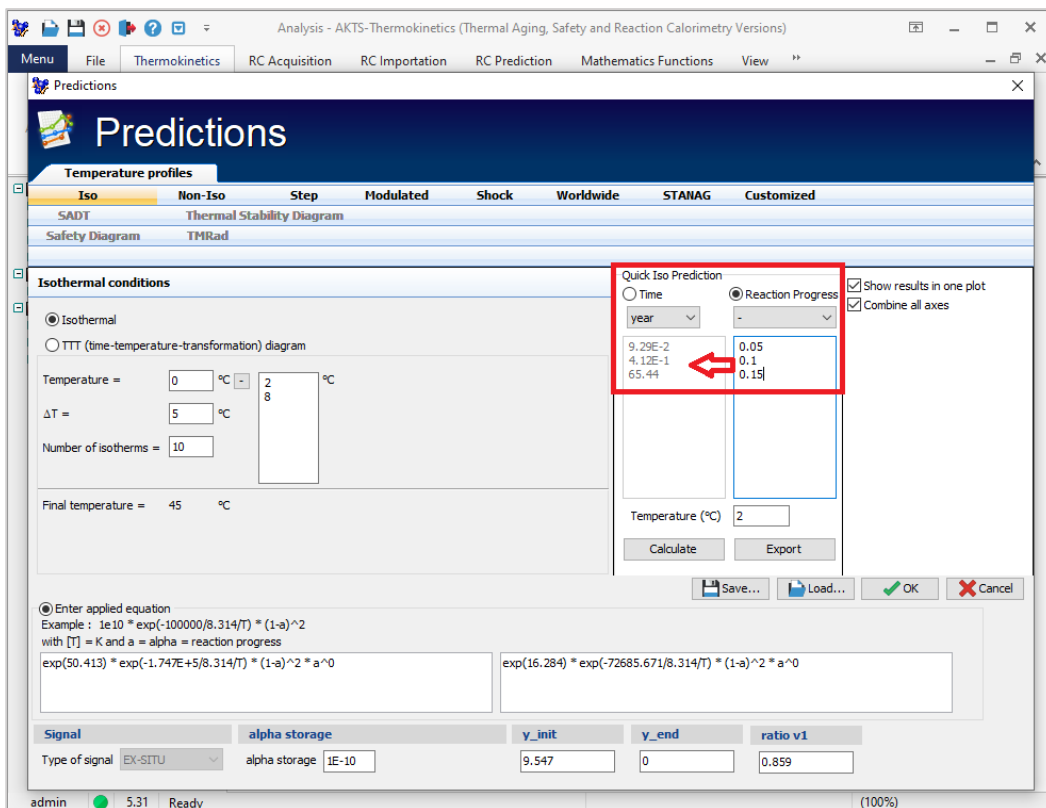
選択した温度での反応過程の予測（等温温度モード）。



**FIG. 3** - The arbitrarily chosen acceptable limit of the change of the measured quantity is set as 8.1 a.u. what corresponds to the ca. 15% deterioration extent (reaction progress). At 15°C this limit is reached after about 3 years.

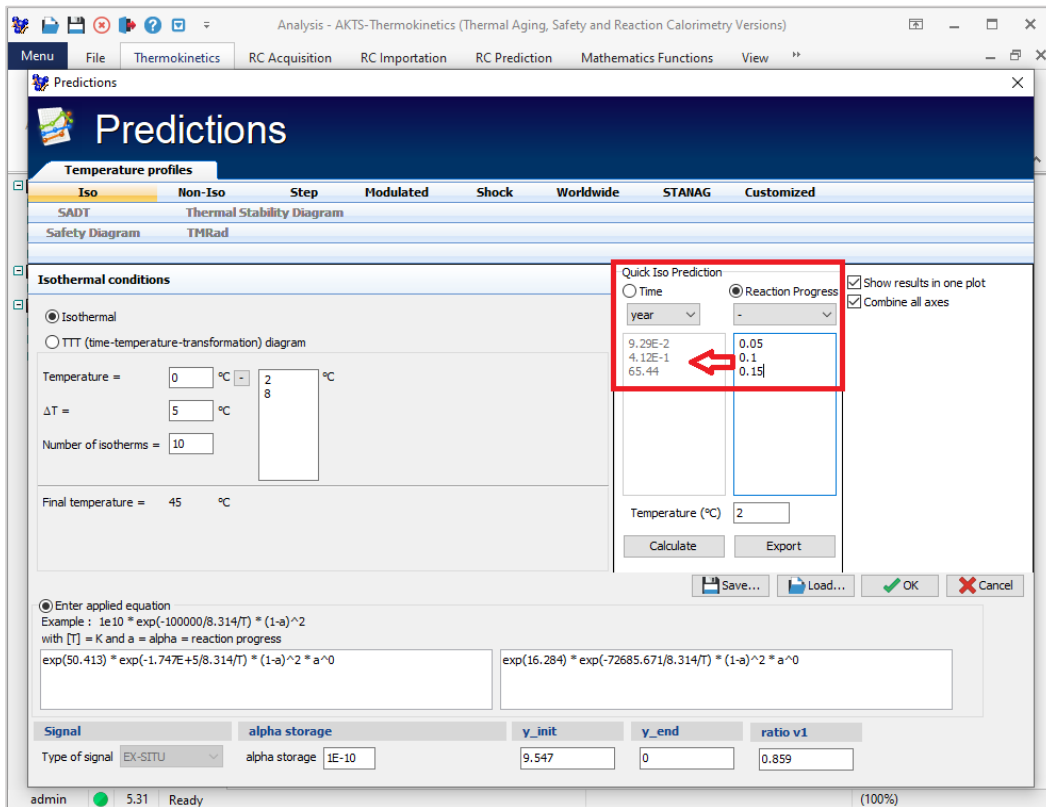
測定量の変化の任意に選択された許容限界の 8.1a.u は 15%の劣化度（反応進行）に対応するとして設定されます。

この制限は 15°Cでは、約 3 年後に到達します。



**FIG. 4** - Quick isothermal prediction: reaction progresses of 0.05, 0.1 and 0.15 (15%) are reached at 2°C after ca. 34 days, ca. 150 days and ca. 65 years, respectively.

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** - Quick isothermal prediction: the predicted reaction progress after 0.1, 1, 3, 5 and 10 years amounts at 20°C to ca. 11, 15, 18, 21 and 27%, respectively.

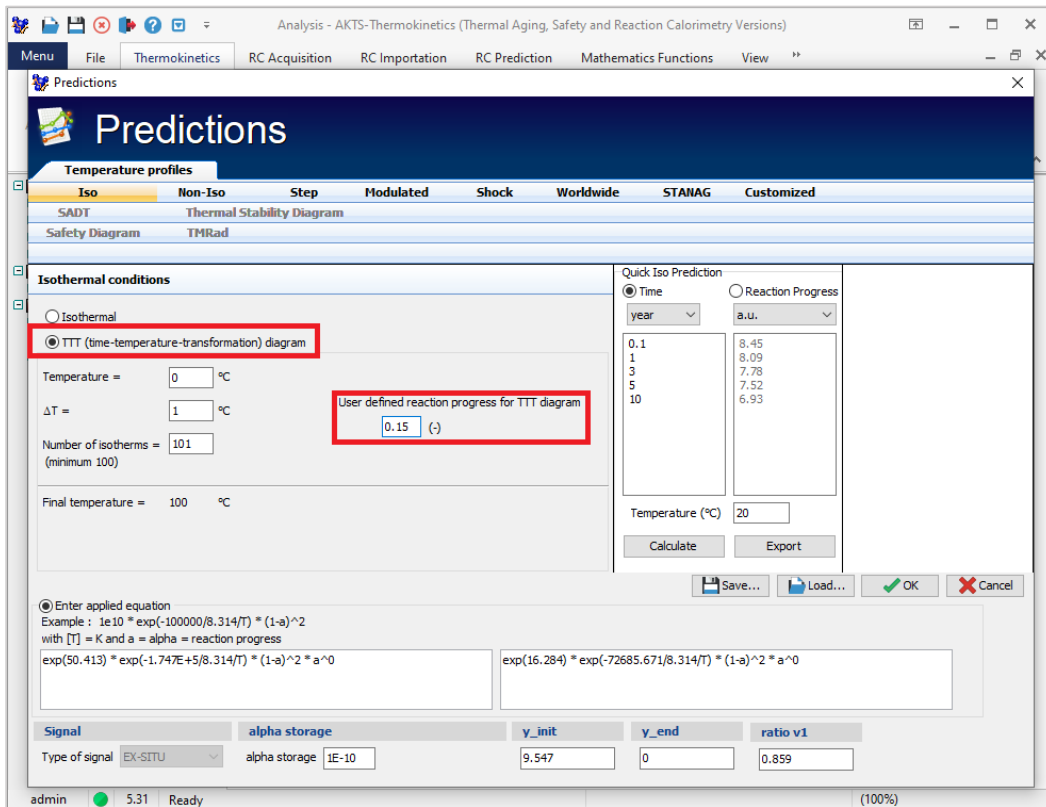
迅速な等温条件の予測：0.1、1、3、5、および10年後の予測される反応の進行率は、約20°Cでそれぞれ11、15、18、21、27%になります。

TKsd Software allows the determination of Temperature-Time-Transformation (TTT) diagram which displays the equivalent time temperature points for which the arbitrarily chosen reaction progress is the same.

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。

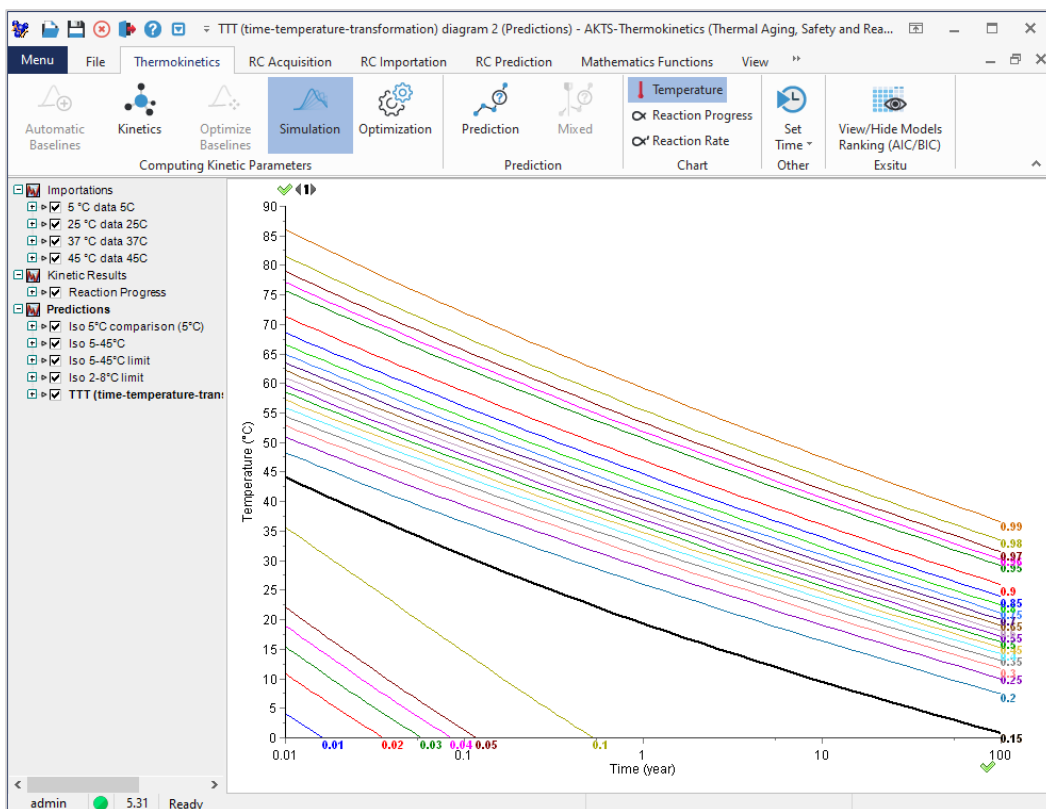
TTT plot can be used to determine immediately the time at which the required reaction extent is reached at chosen temperature.

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。



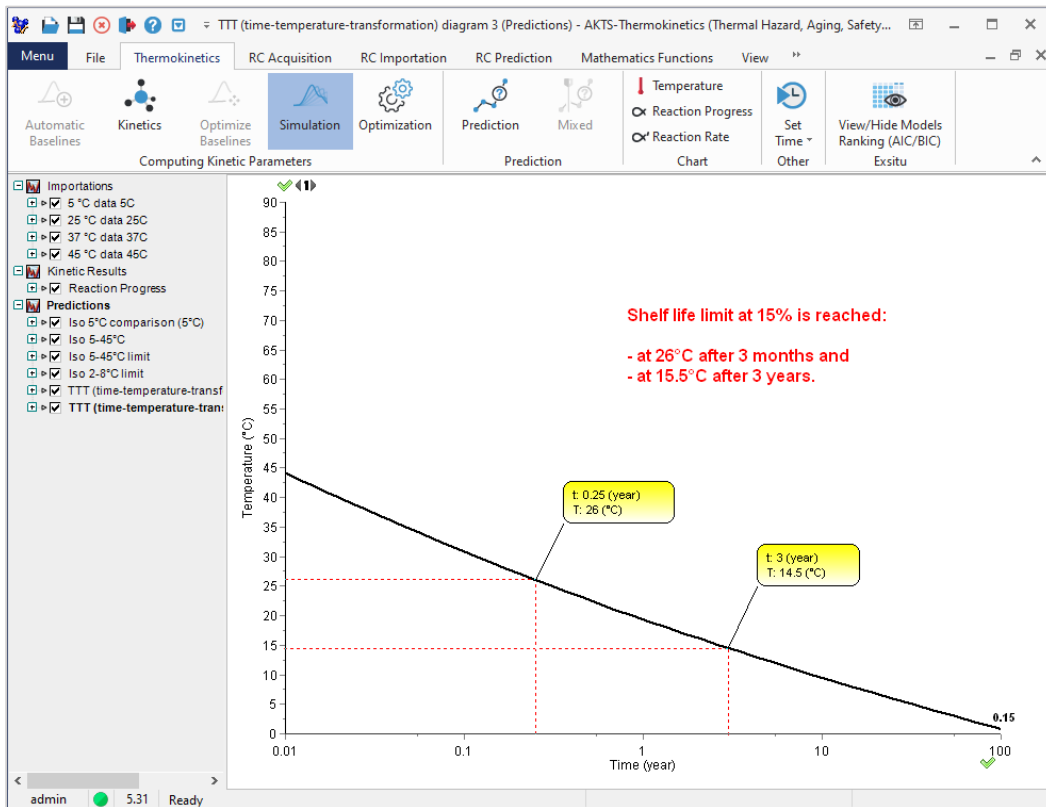
**FIG. 6** - Calculating “TTT” diagram for different reaction progresses ranging from 0.01 to 0.99. User defined reaction progress 0.15 corresponds to the arbitrarily set shelf life limit (acceptable limit of the change of the measured quantity).

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。



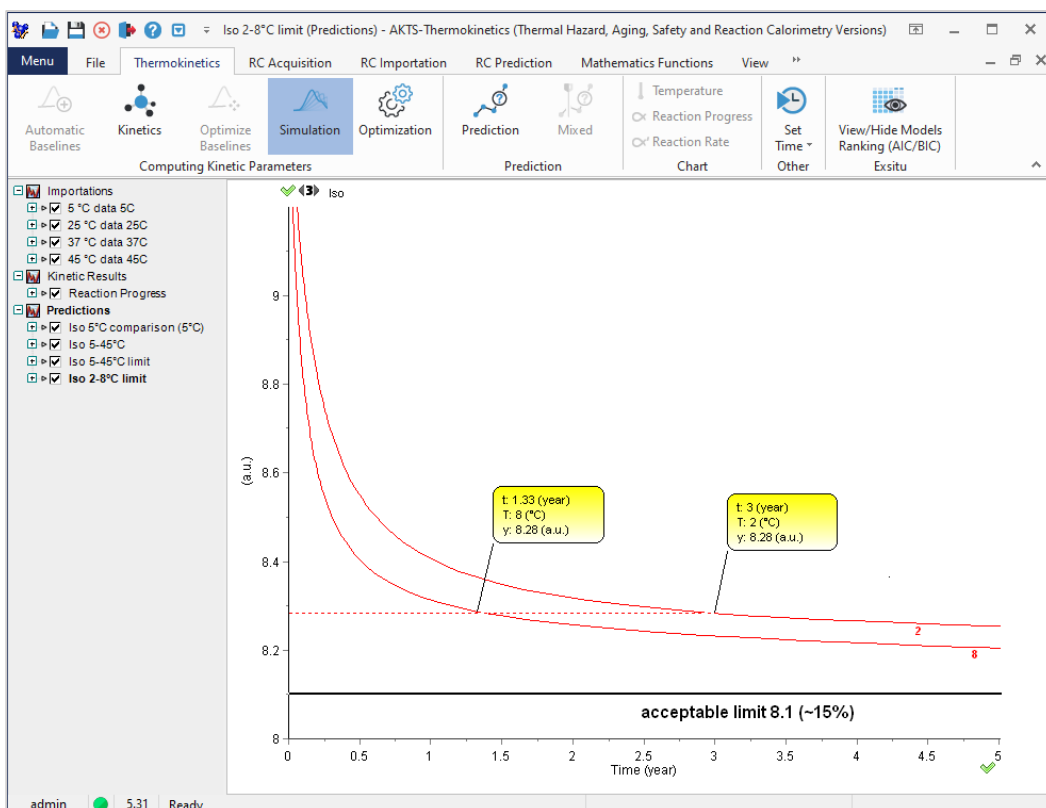
**FIG. 7** – “TTT” diagram for the reaction progresses ranging from 0.01 to 0.99 and for user-defined acceptable limit of the change of the measured quantity (shelf-life criterion) set at 0.15 (bold black line).

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** – Prediction of “TTT” diagram for reaction progress at 0.15 (shelf life limit). The limit of the change of the measured quantity (15%) is reached at 26°C after 3 months and at 14.5°C after 3 years.

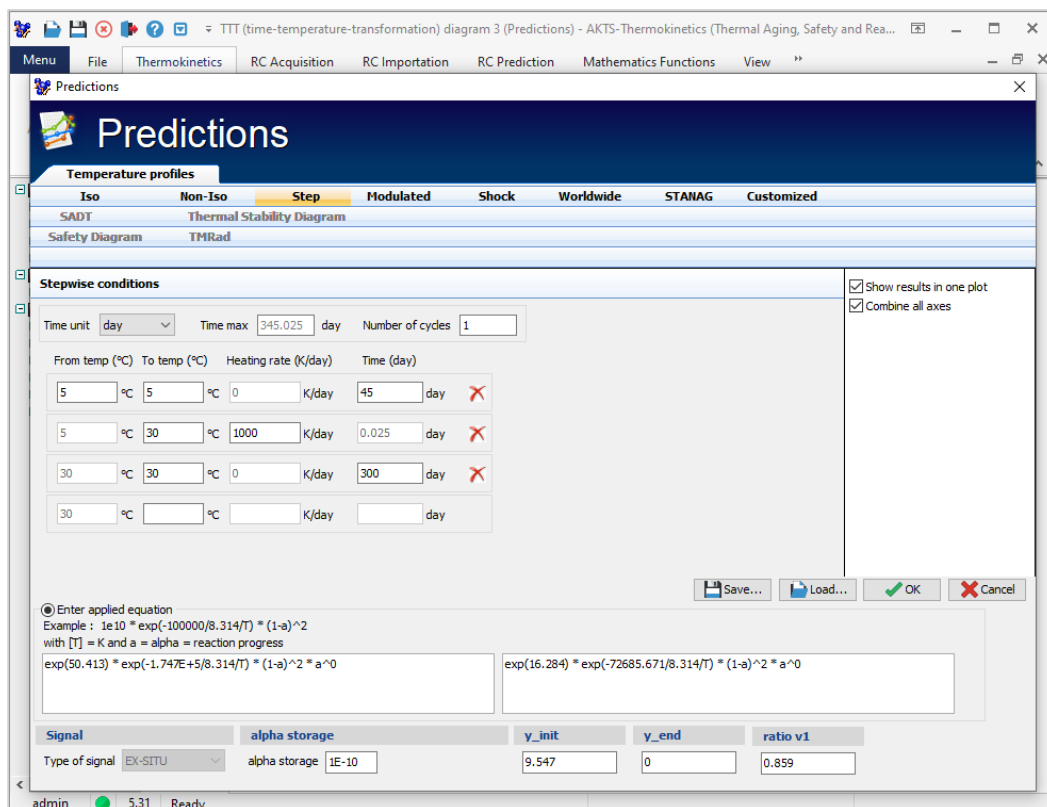
0.15(貯蔵寿命限界)での反応進行の「TTT」図の予測。測定量変化の限界(15%)は、3か月後に26°C、3年後に14.5°Cに達します。



**FIG. 9** – Simulation of the long-term prediction of the change of the material property at temperatures of 2 and 8°C (marked on the curves) during a cold chain storage. Note the severe change of the time of reaching arbitrary chosen drop of measured quantity to 8.28 a.u. from 1.33 to 3 years for 8 and 2°C, respectively. Both temperatures fulfill the cold chain criterion (2°C < T < 8°C).

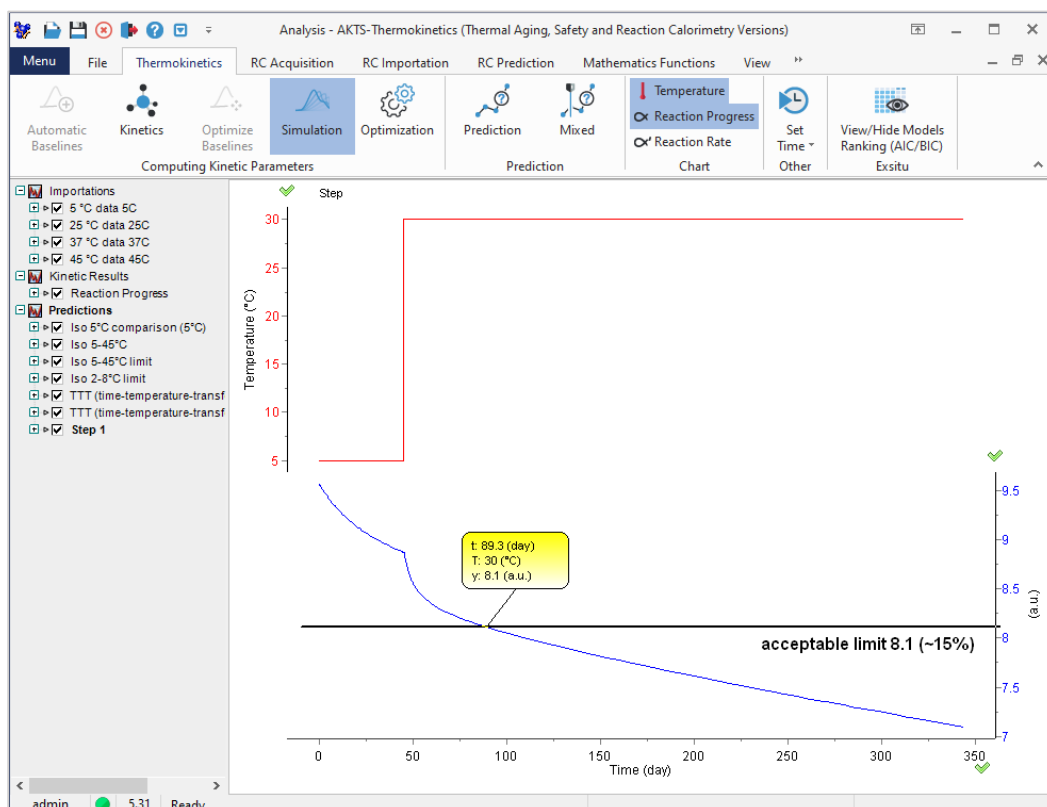
コールドチェーン保管中の2および8°Cの温度(曲線でマーク)での材料特性変化の長期予測のシミュレーション。測定量の任意の選択された低下に達する時間の深刻な変化に注意してください。8°Cと2°Cでそれぞれ1.33年から3年。どちらの温度もコールドチェーンの基準を満たしています(2°C < T < 8°C)。

## STEP-WISE TEMPERATURE MODE



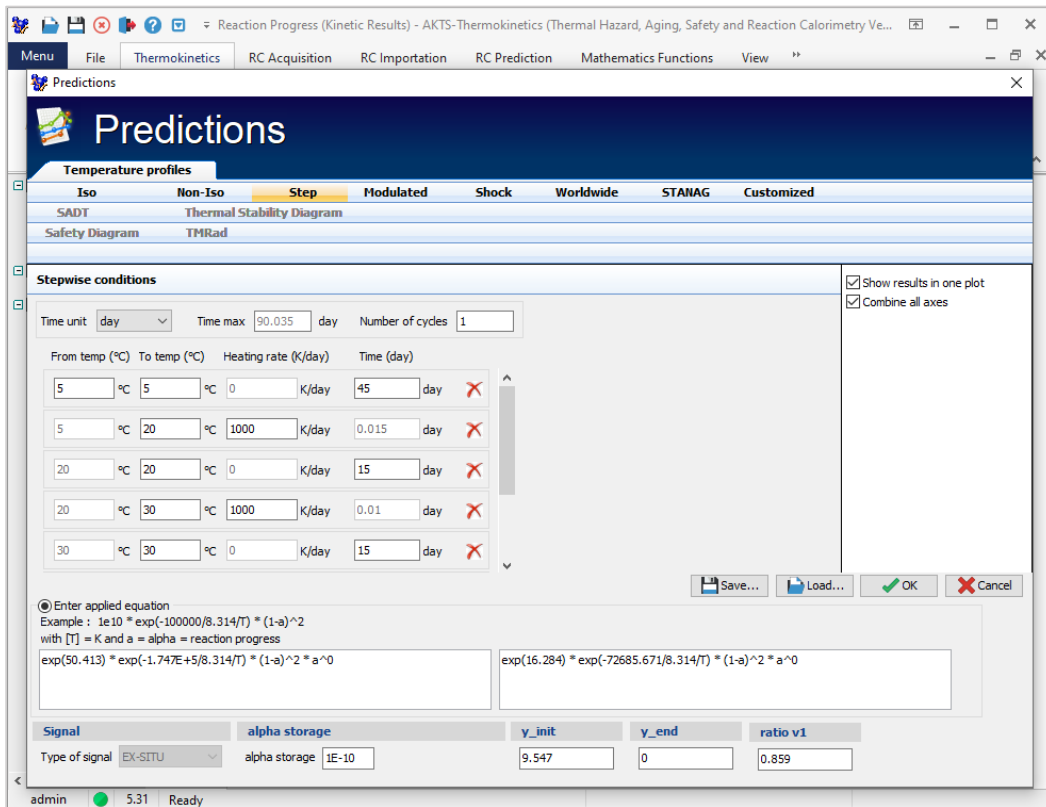
**FIG. 1** - The input of parameters for calculation of the reaction extent for the following temperature profile: 45 days at 5°C followed by exposition to 30°C for 300 days.

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。



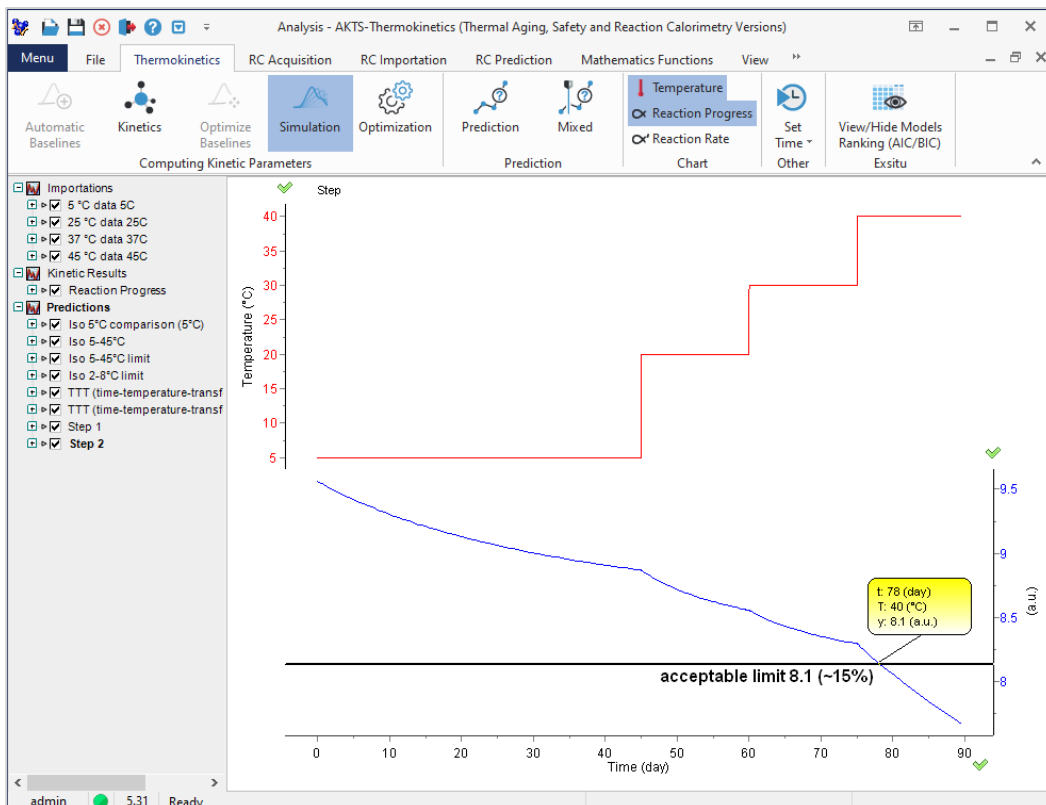
**FIG. 2** - The reaction extent for the following temperature profile: 45 days at 5°C followed by exposition to 30°C for 300 days.

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** - The input of parameters for the prediction of the reaction extent for the following step-wise temperature profile: 45 days at 5°C, 15 days at 20°C, 15 days at 30°C, 15 days at 40°C.

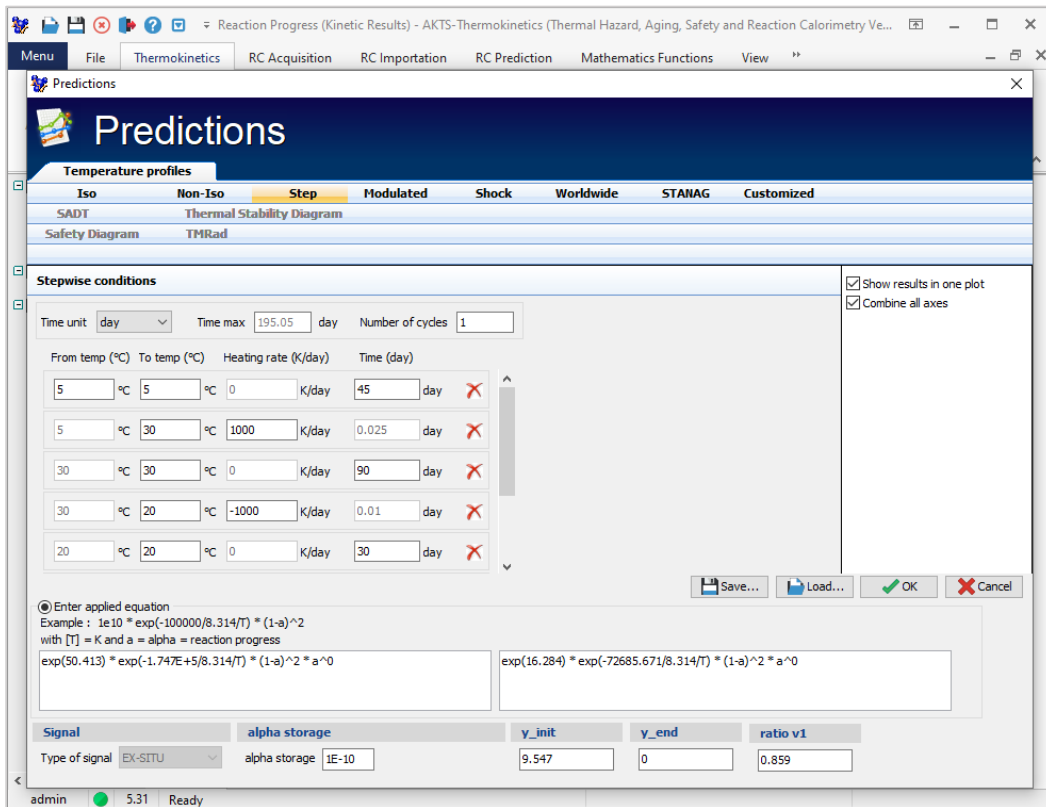
次の段階的な温度プロファイルの反応範囲を予測するためのパラメータの入力：5°Cで45日、20°Cで15日、30°Cで15日、40°Cで15日。



**FIG. 4** - Simulation of the prediction of the deterioration course during:45 days at 5°C, 15 days at 20°C, 15 days at 30°C, 15 days at 40°C. The value of15% corresponding to the acceptable limit (8.1 a.u.) is reached after 78 days.

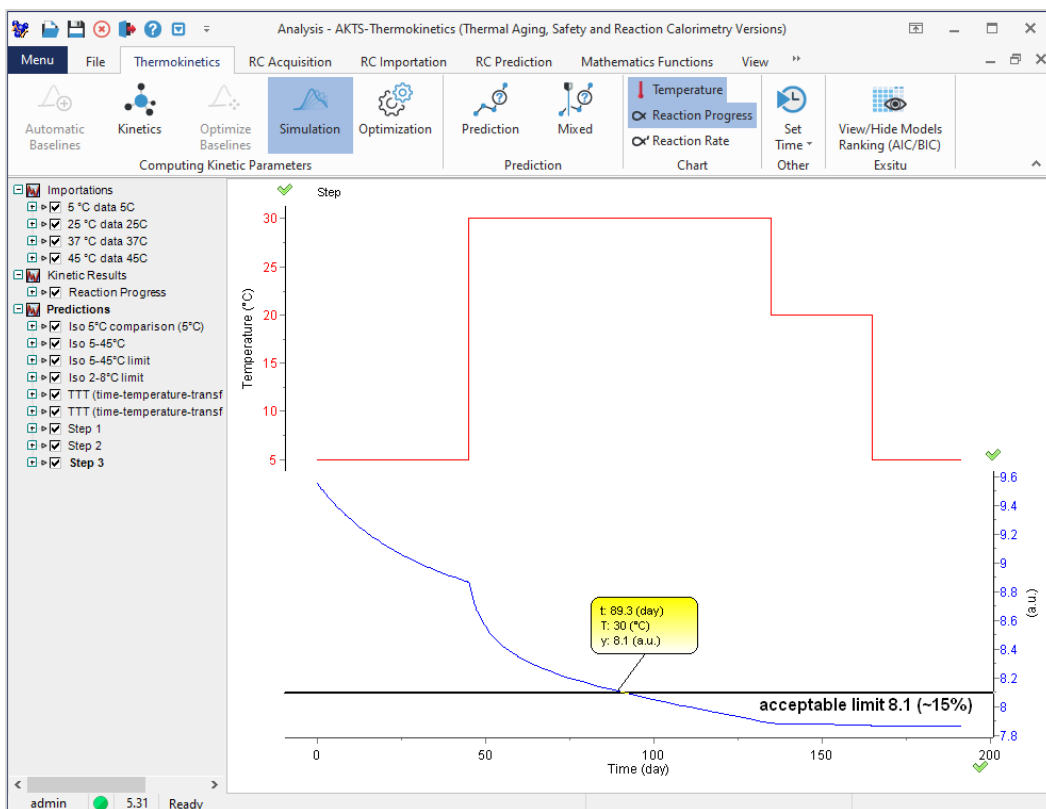
劣化経過の予測のシミュレーション：5°Cで45日、20°Cで15日、30°Cで15日、40°Cで15日。

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** - The input of parameters for the prediction of the deterioration course for the following temperature profile: 45 days at 5°C, 90 days at 30°C, 30 days at 20°C, 30 days at 5°C.

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** - Simulation of the prediction of the change of the measured quantity during: 45 days at 5°C, 90 days at 30°C, 30 days at 20°C, 30 days at 5°C. The value of 15% corresponding to the acceptable limit (8.1 a.u.) is reached after 89.3 days.

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。



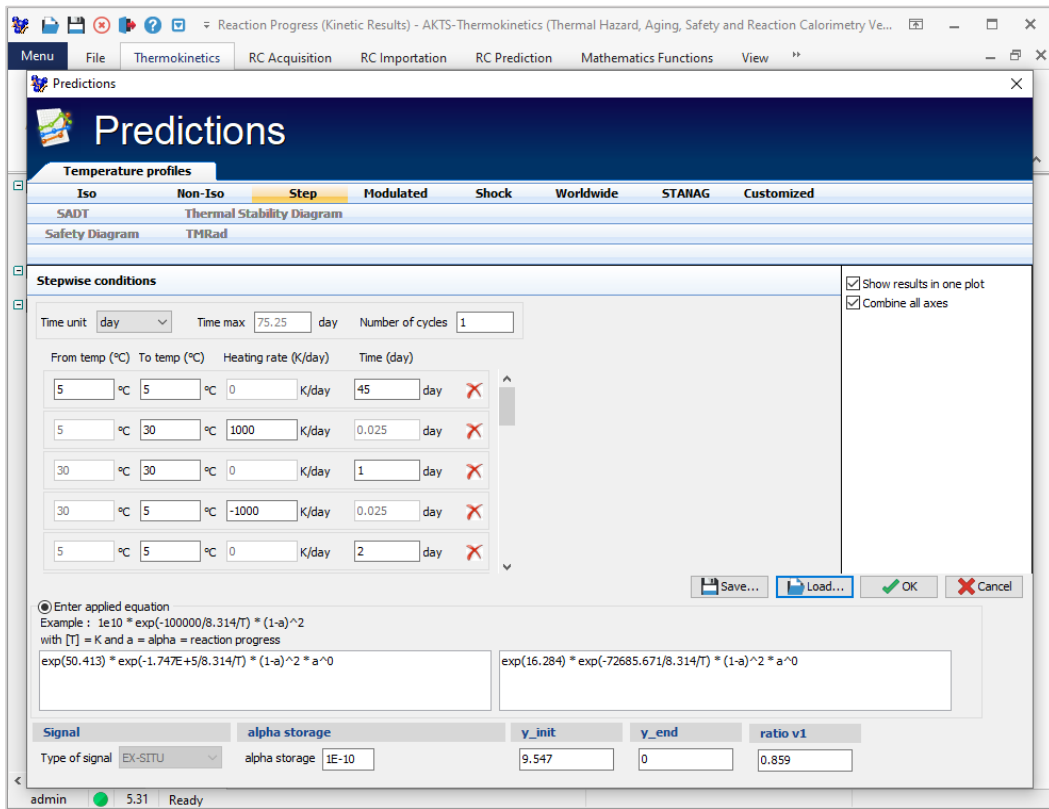


FIG. 7 - The input of parameters for calculation of the reaction extent for the following temperature profile: 5°C for 45 days, 30°C for 1 day followed by 2 days at 5°C, 30°C for 1 day followed by 2 days at 5°C, 30°C for 1 day followed by 2 days at 5°C, 30°C for 1 day followed by 2 days at 5°C, 5°C for 15 days.

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。

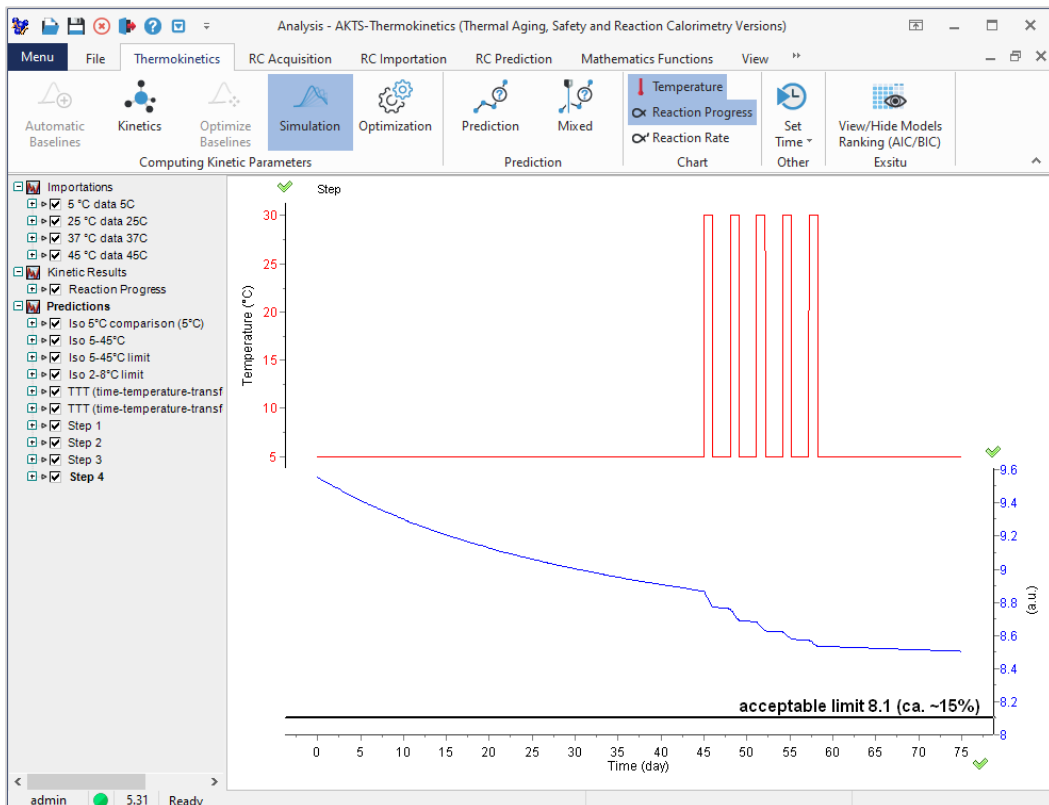
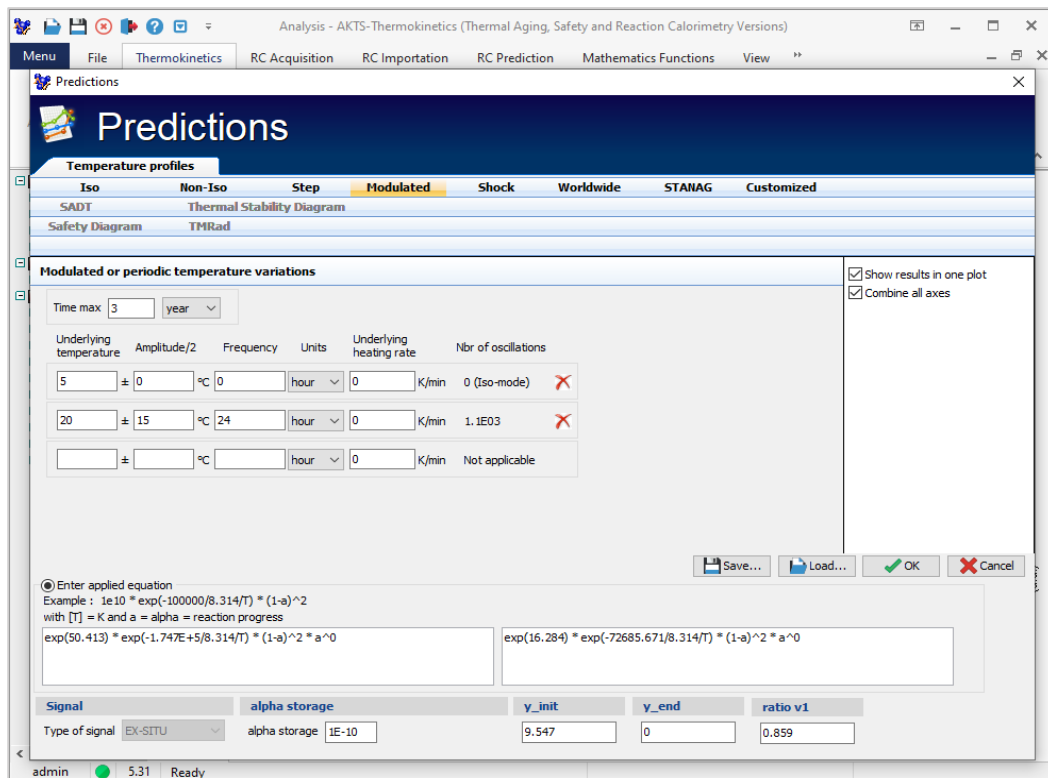


FIG. 8 - Simulation of the prediction of the change of the measured quantity at temperature profile specified in Fig 7. The value of 15% corresponding to the acceptable limit (8.1 a.u.) is not reached during the temperature cycling.

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。

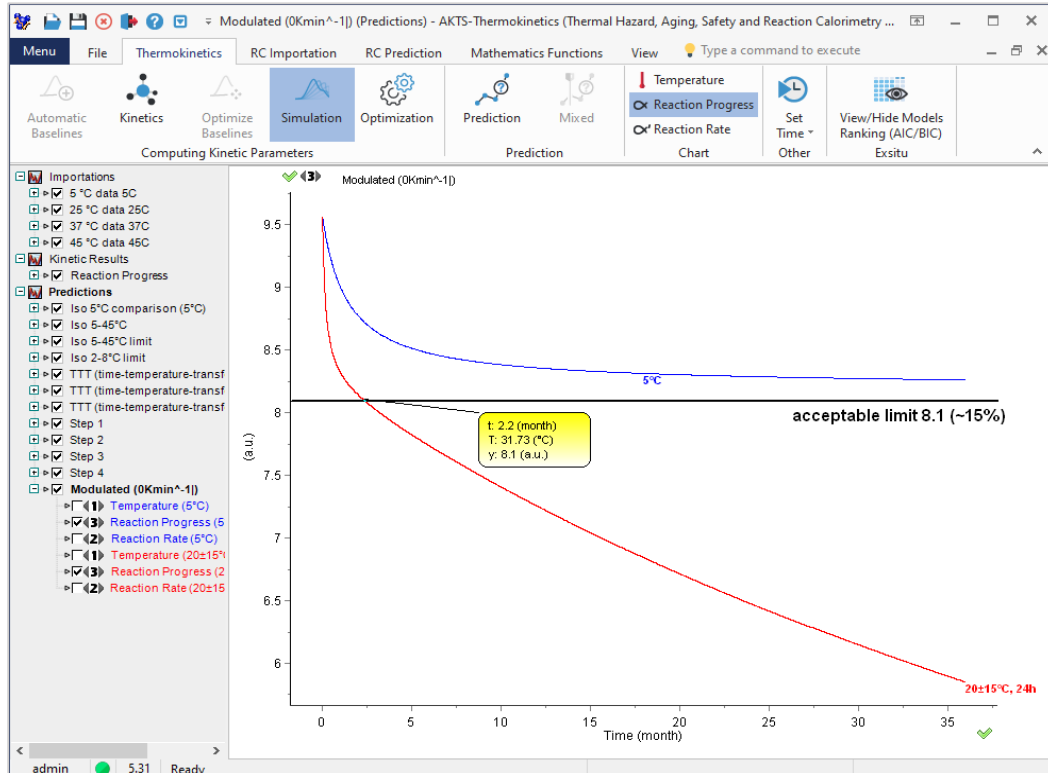
## MODULATED TEMPERATURE MODE



**FIG. 1** - The option 'Modulated' allows to predict the reaction extent at two temperature modes (i) storage in a cold chain at 5°C (i.e. isothermal mode) and (ii) storage at ambient conditions of 20°C with daily temperature fluctuations of ±15°C.

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

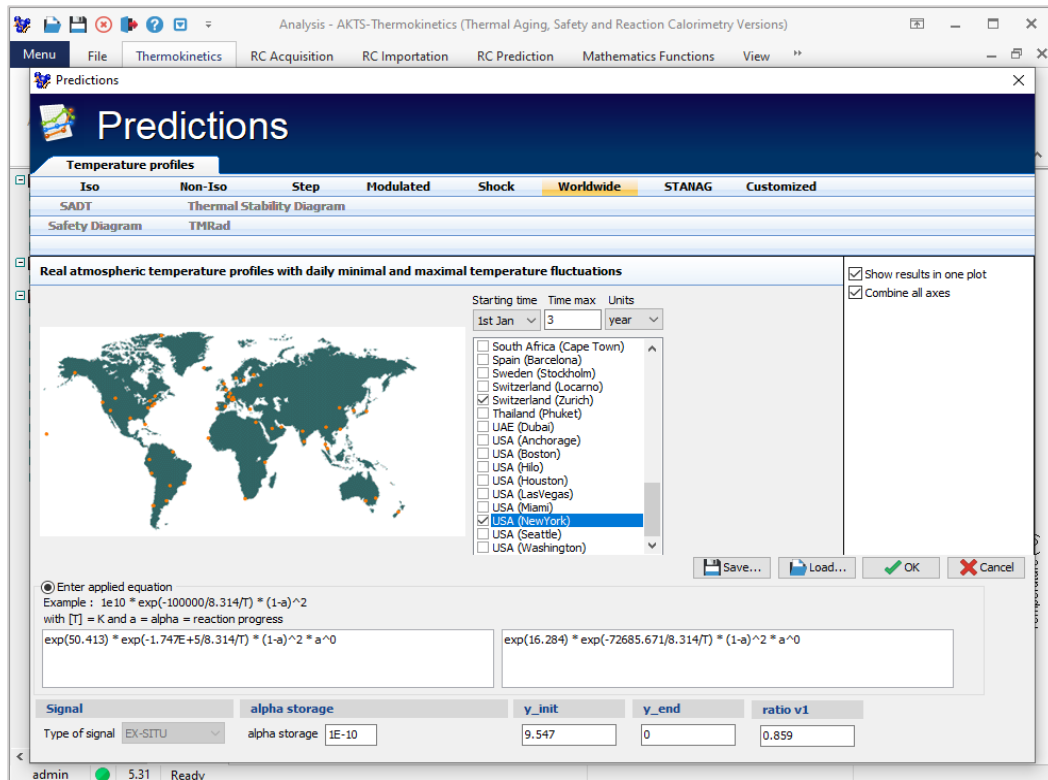
(i) 5°Cのコールドチェーンでの保管（等温モード）と (ii) 毎日の温度変動が±15°Cで周囲温度条件 20°Cの場合



**FIG. 2** - The value of 15% corresponding to the acceptable limit (8.1 a.u.) is reached after 2.2 months under ambient temperature conditions (i.e. 20°C) with daily fluctuations of ±15K (red curve). In the cold chain (blue line) the limit is not reached during 3 years.

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。

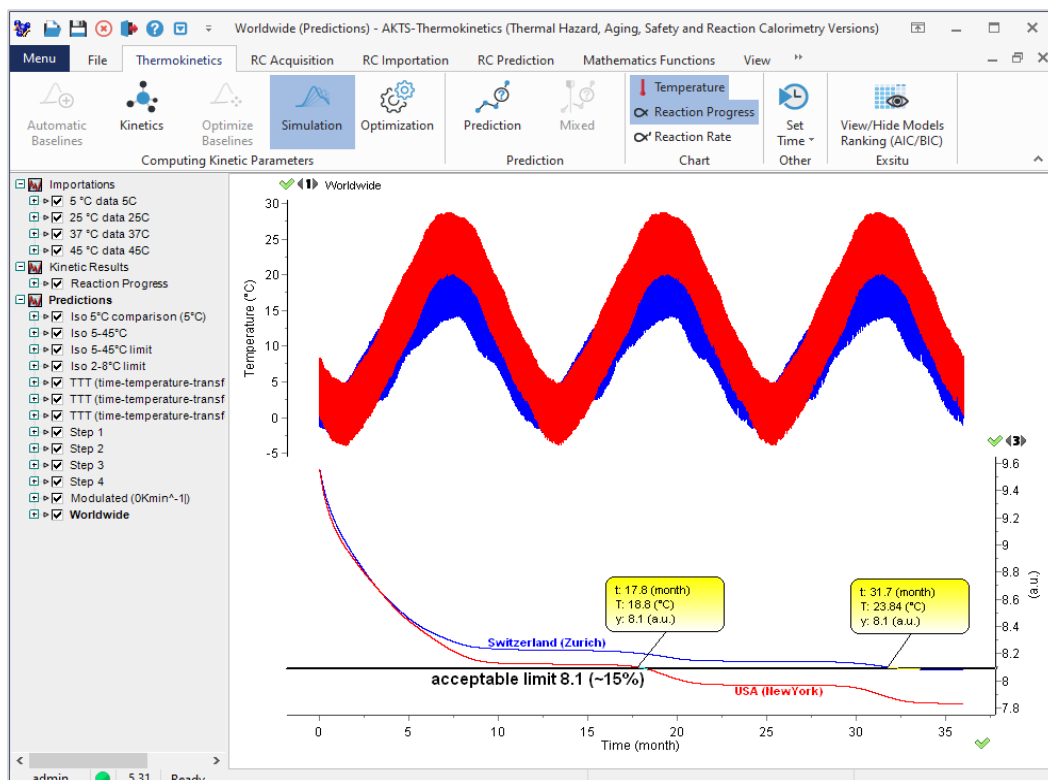
# WORLDWIDE REAL ATMOSPHERIC TEMPERATURE PROFILES



**FIG. 1** - The option « Worldwide » allows for the prediction of the reaction extent at real atmospheric temperature mode, i.e. for the yearly temperature profiles with daily minimal and maximal fluctuations.

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のよる予測ができます。



**FIG. 2** - The value of 15% corresponding to the acceptable limit (8.1 a.u.) is reached after 17.8 months in New York (red lines) and 31.7 months in Zurich (blue lines), respectively.

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 CLIMATIC CATEGORIES

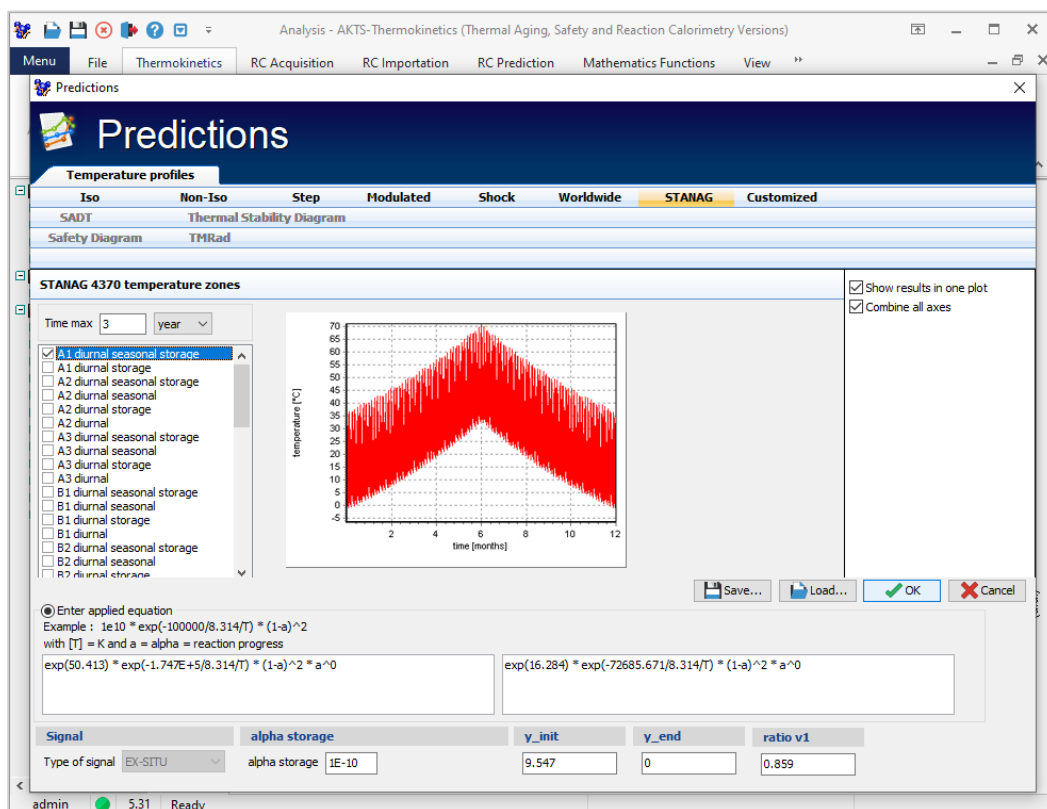


FIG. 1 – “STANAG” allows to predict the reaction course in places with different STANAG climate categories.

「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。

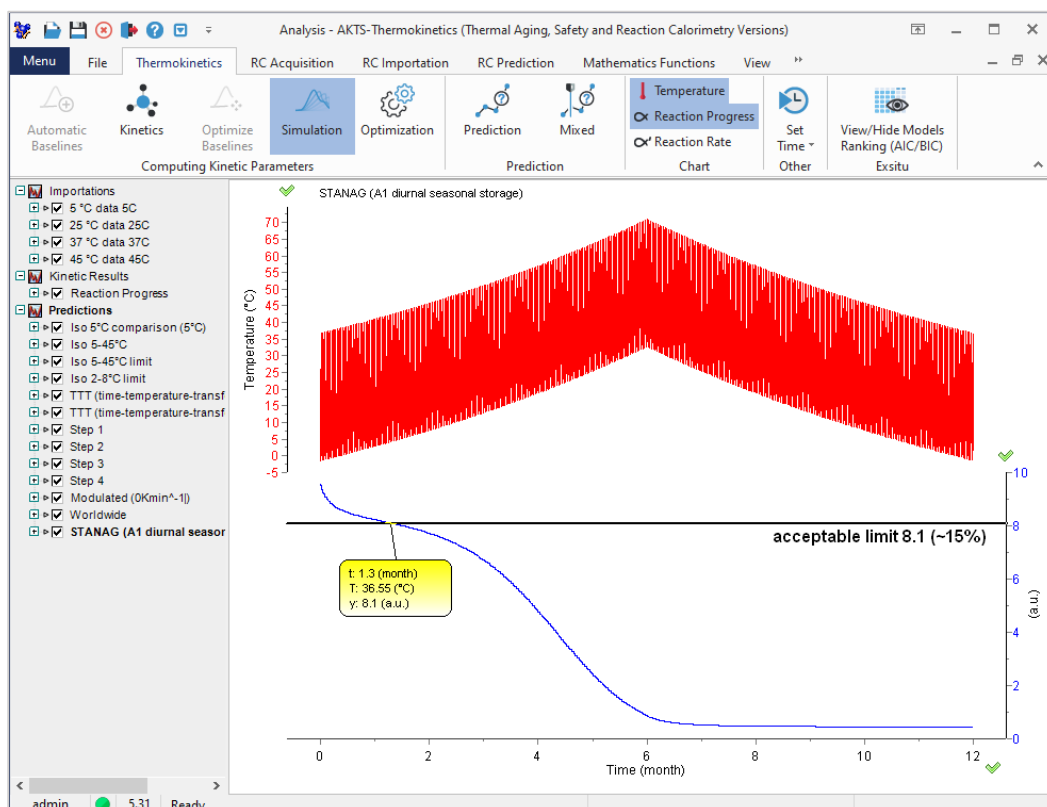
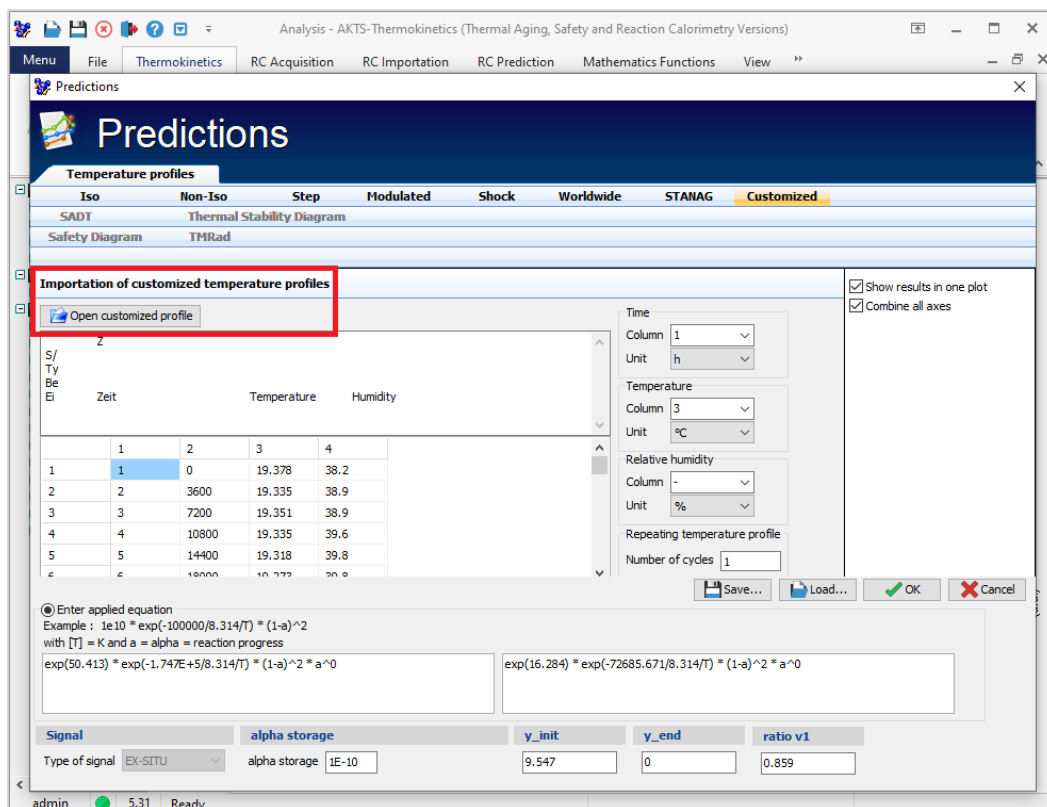


FIG. 2 - The value of 15% corresponding to the acceptable limit (8.1 a.u.) is reached after 1.3 months in STANAG climate category A1.

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。

## USER CUSTOMIZED TEMPERATURE MODE



**FIG. 1** - The user can predict the material properties at any customized temperature profile which has to be introduced in ASCII-format (.txt-files). The screen shows the importation of the customized profile.

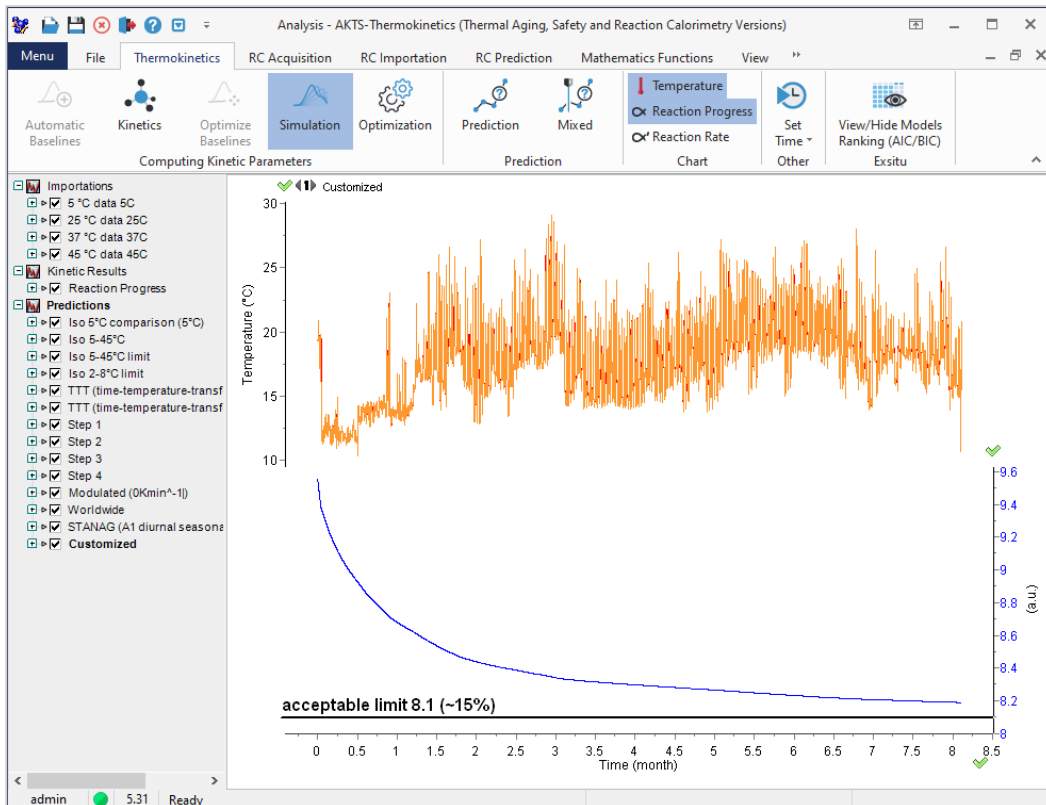
The influence of the temperature fluctuations on the reaction course can be evaluated for any customized temperature profiles recorded by e.g. commonly applied data loggers that collect the temperature and humidity during a chosen period.

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。

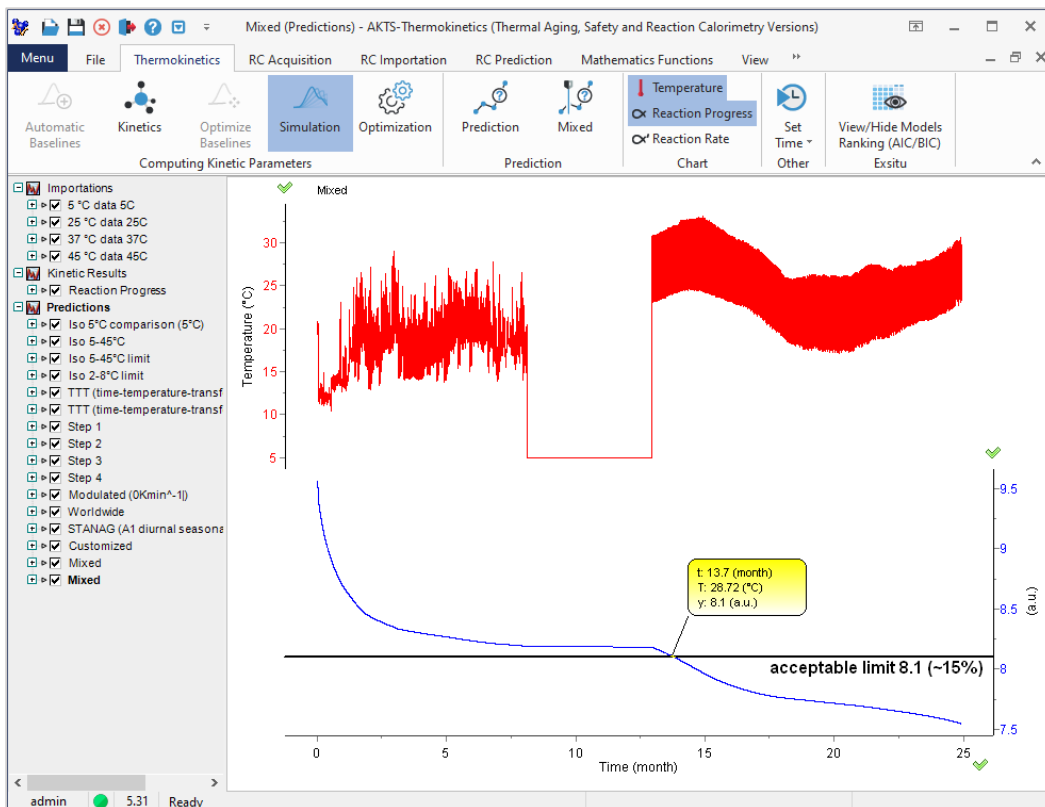
反応過程に対する温度変動の影響は、例えば、一般的に適用されるデータロガーによって記録されたデータで選択した期間の温度と湿度を収集データなど、任意のカスタマイズされた温度プロファイルについて評価することができる。



**FIG. 2** - The change of the material properties at temperature profile recorded by data logger: the value of 15% corresponding to the acceptable limit (8.1 a.u.) is not reached after ca. 8 months.

データロガーによって記録された温度プロファイ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。



**FIG. 1** - The “Mixed”-function allows to combine consecutively the different temperature conditions. This example displays the prediction of the decompositioncourse the following temperatures: recorded by the data logger, isothermal (5°C, characteristic for the cold chain) and daily climate fluctuations. The value of 15% corresponding to the acceptable limit (8.1 a.u.) is reached after 13.7 months at these temperature fluctuations.

「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。

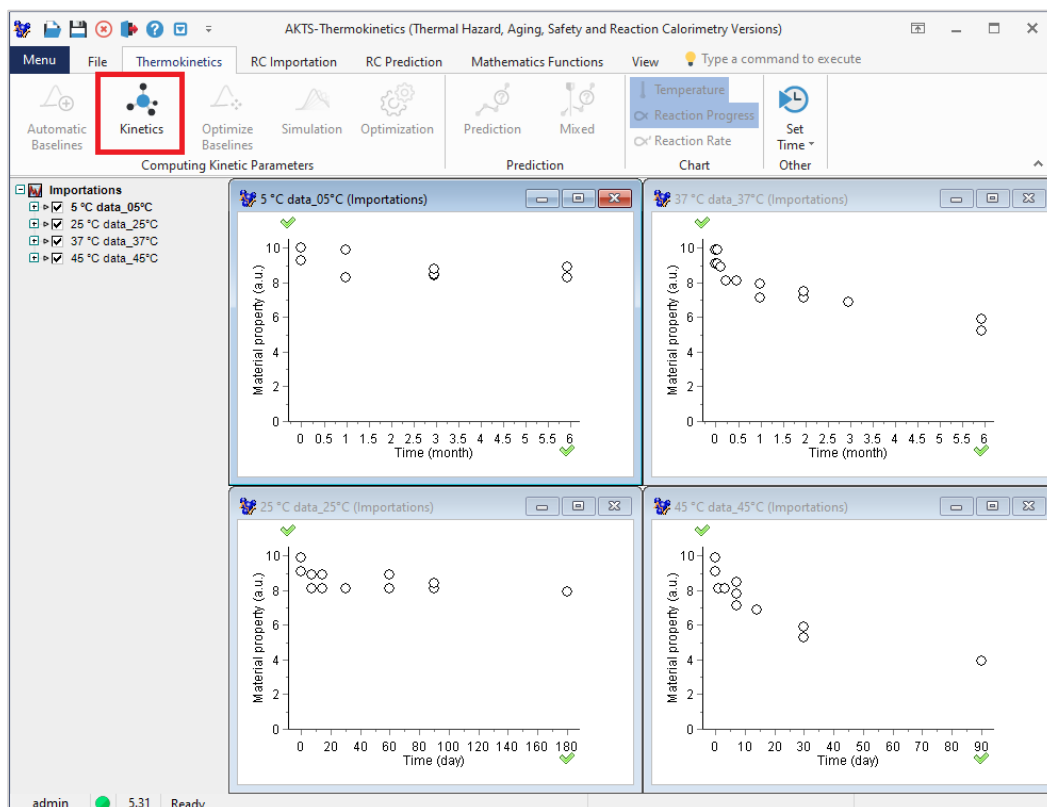


FIG. 1 – Noisy, sparse data collected at 5, 25, 37 and 45°C.

5、25、37、45°Cで収集されたノイズの多いまばらなデータ。

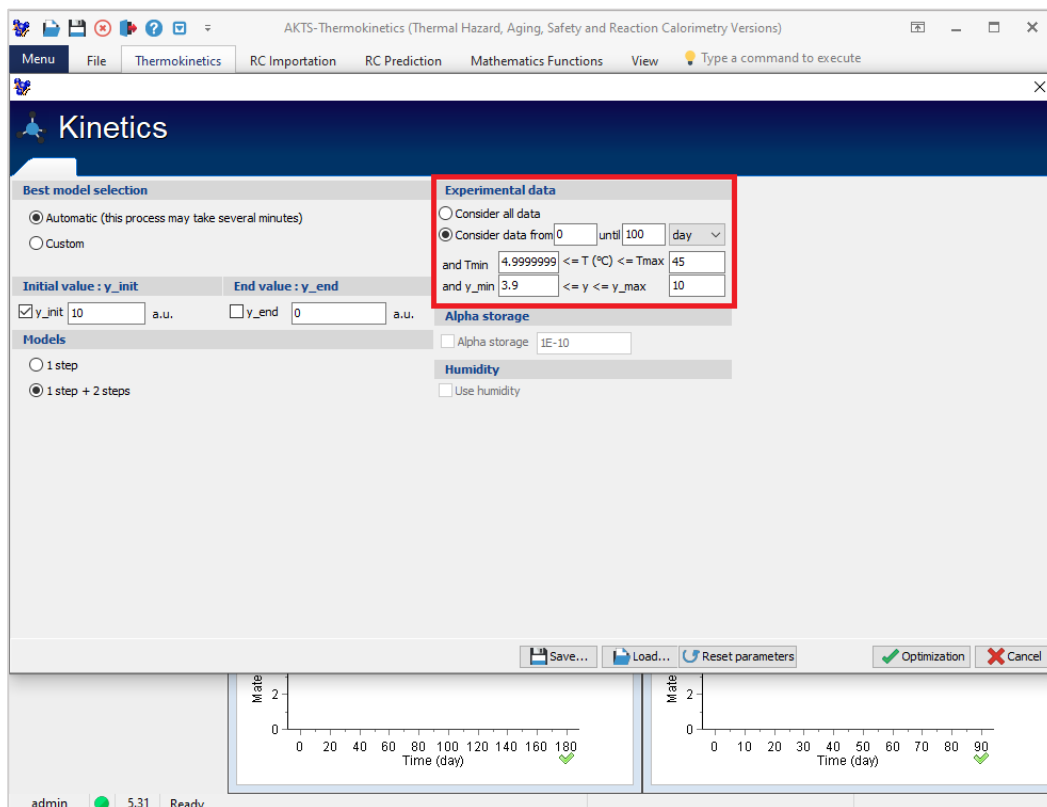
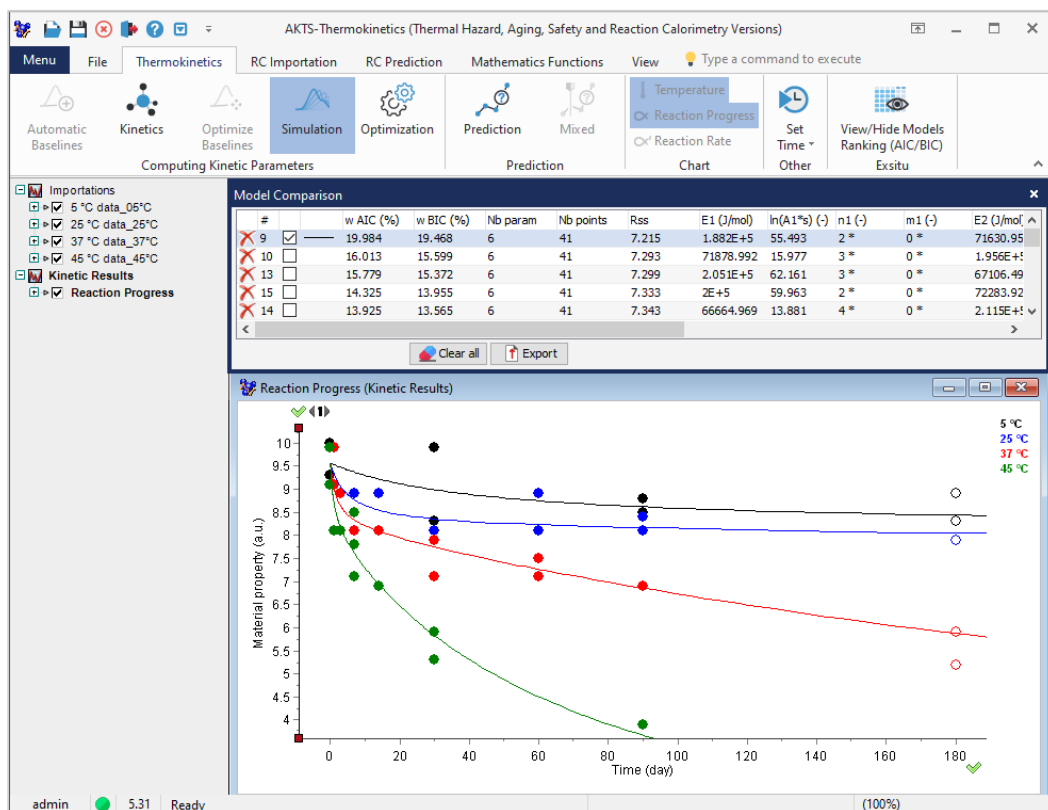


FIG. 2 - During determination of the best kinetic model one can change the range of data used in the kinetic analysis.

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





**FIG. 3** - Kinetic parameters are determined for all considered models, fit of experimental points (solid circles) is displayed for the best model. Only the experimental points recorded until 100 days were considered during the kinetic analysis. The experimental points collected after 180 days (empty circles) serve for verification only.

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。

## DETERMINATION OF PREDICTION BANDS (E.G. 95% CONFIDENCE) AND VERIFICATION OF THE PREDICTIONS

The prediction bands are determined by the bootstrap method which is based on Monte Carlo approach frequently used in applied statistics. For the statistical analysis one can choose between resampling the residuals or data points.

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。

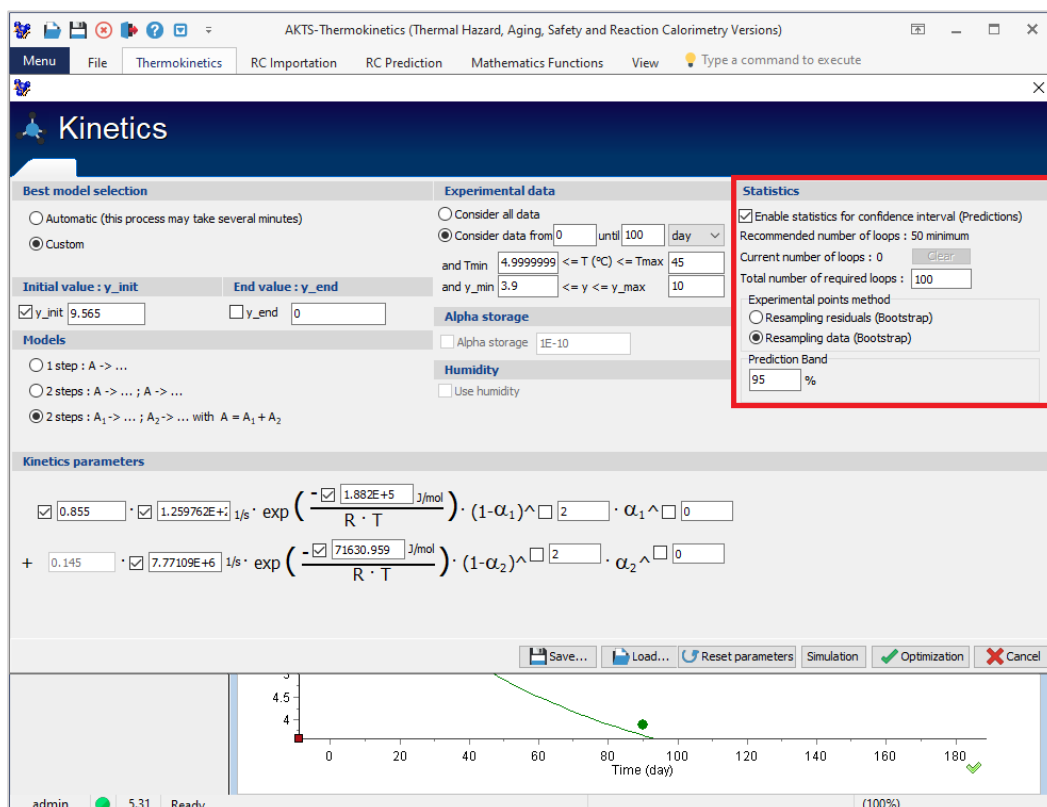


FIG. 1 - Determination of prediction bands (95% confidence).

For the statistical analysis one can apply the residuals or the data points.

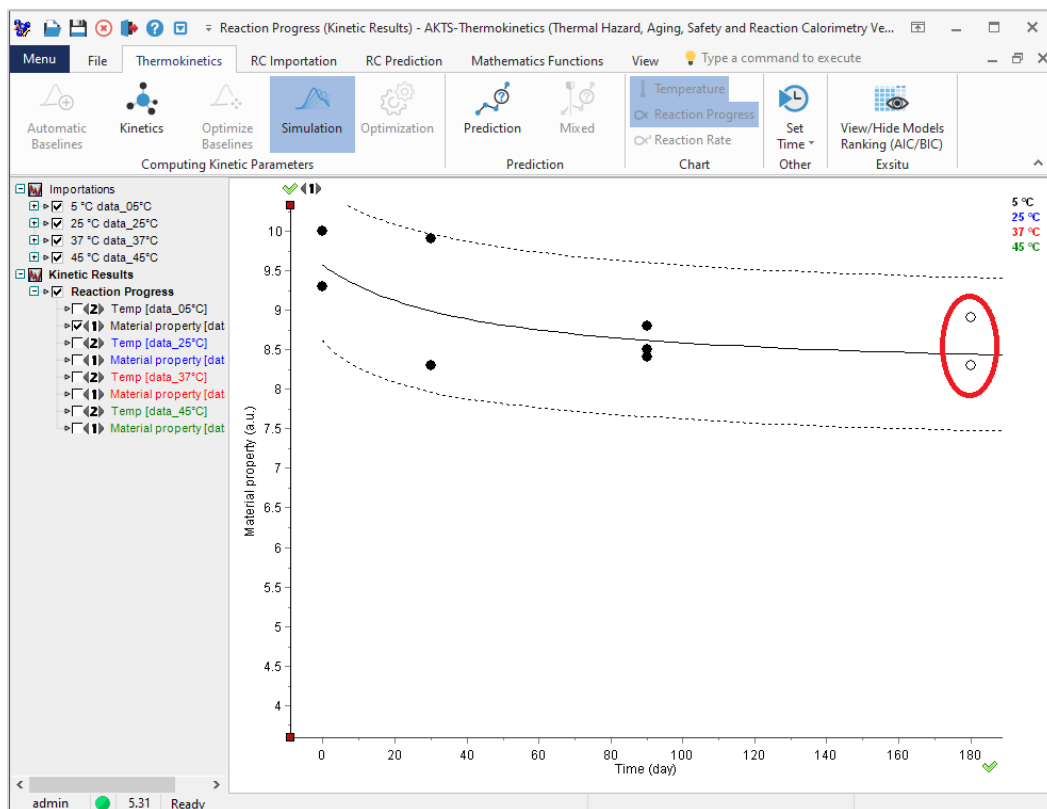
予測バンドの決定 (95%信頼区間)。

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。

The plots below show the prediction of the reaction course at 5°C based on the best kinetic model evaluated from the data collected at 45, 37, 25 and 5°C (filled circles). The data points collected after 180 days serve for the verification of the predictions. The dashed lines depict the prediction bands with 95% confidence.

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。

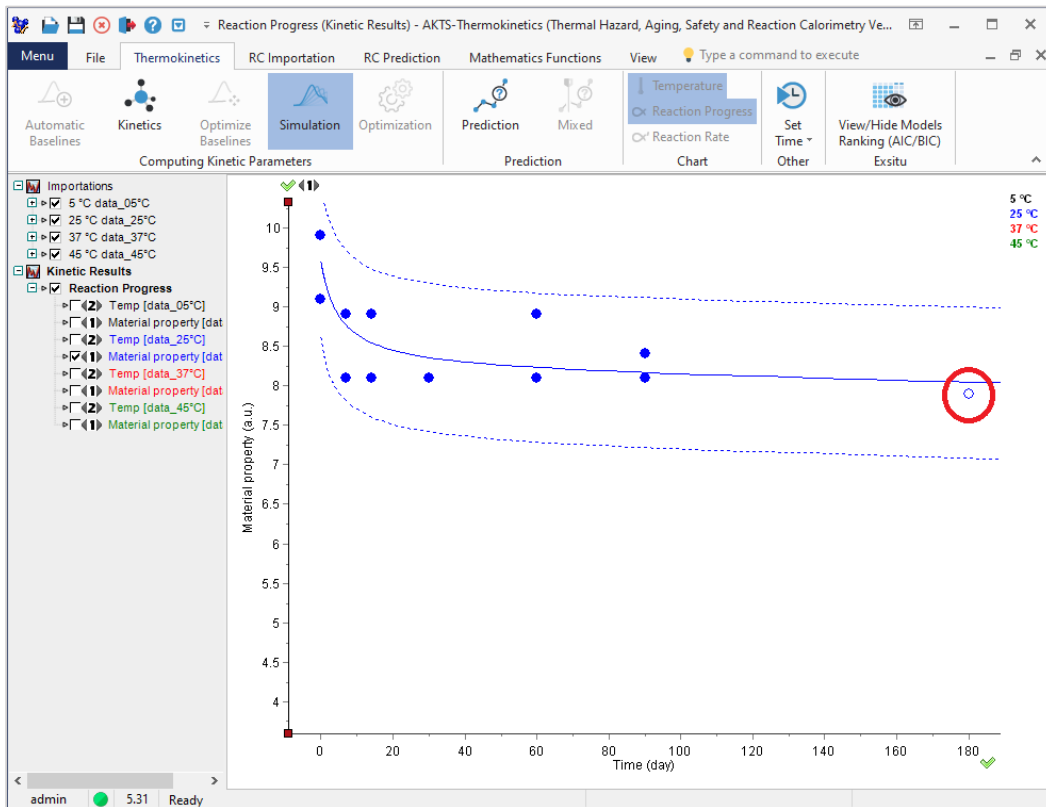


**FIG. 2** - Prediction of the change of the material property at 5°C. The experimental points recorded after 6 months, which were not considered during kinetic analysis, serve for the verification of the predictions. With 95% probability all experimental points fall in the prediction band.

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。

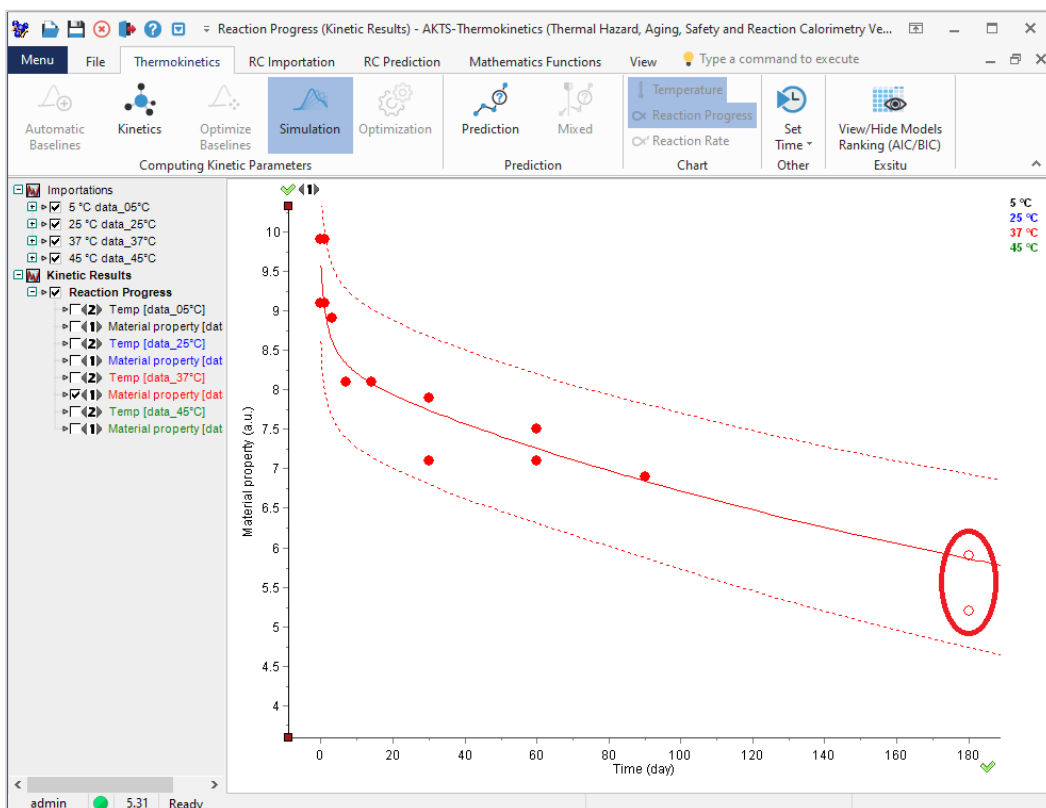
95%の確率で、すべての実験ポイントが予測帯域に含まれます。



**FIG. 3** - Prediction of the change of the material property at 25°C. The experimental point recorded after 6 months, which was not considered during kinetic analysis, serves for the verification of the predictions.

25°Cでの材料特性の変化の予測。

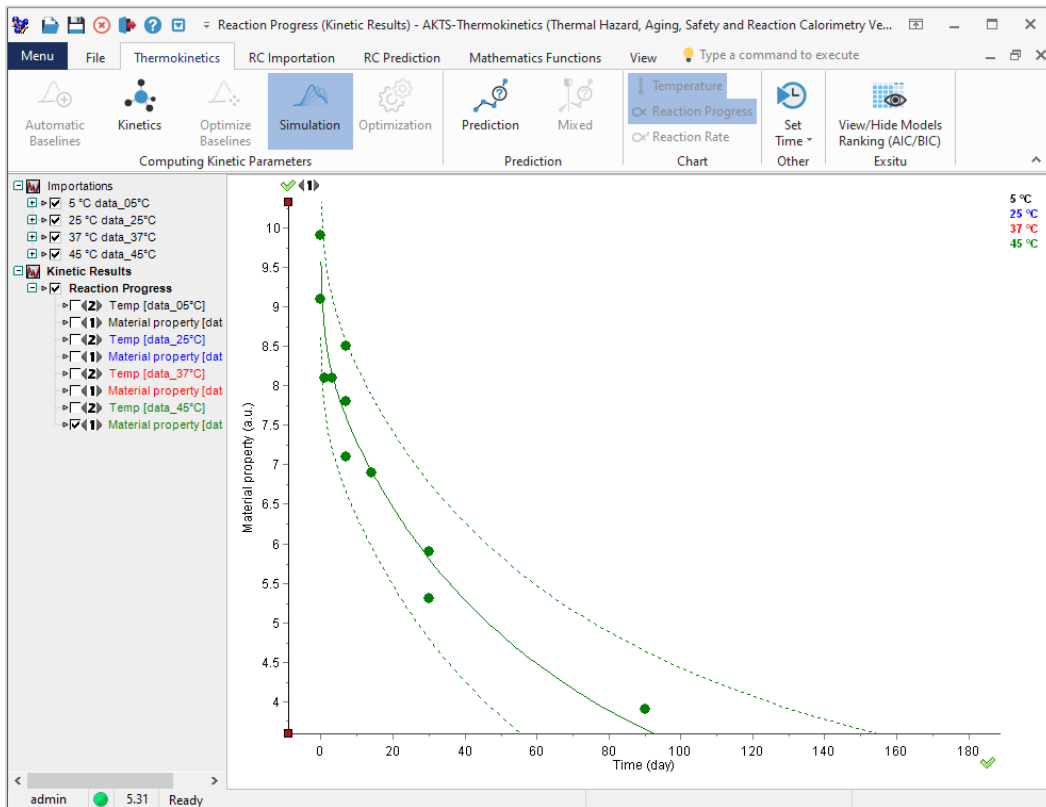
速度論的分析では考慮されなかった、6か月後に記録された実験ポイントは、予測の検証に役立ちます。



**FIG. 4** - Prediction of the change of the material property at 37°C. The experimental points recorded after 6 months, which were not considered during kinetic analysis, serve for the verification of the predictions.

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** - Prediction of the change of the material property at 45°C.  
The dashed lines depict the prediction bands with 95% confidence.

45° C での材料特性の変化の予測。

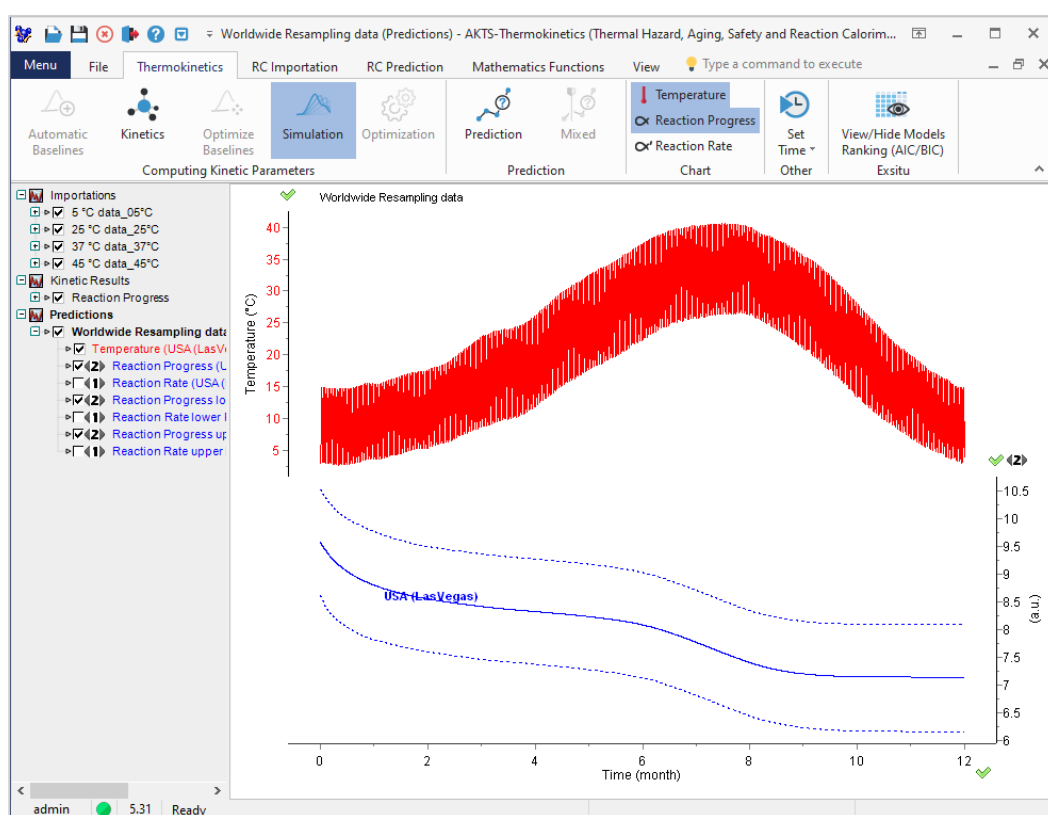
破線は、95%の信頼度で予測バンドを示しています。

## PREDICTION OF THE CHANGE OF MATERIAL PROPERTIES WITH THE PREDICTION BANDS AT RANDOMIZED TEMPERATURE FLUCTUATIONS

AKTS Thermokinetics Sparse Data software (TKsd) allows simulation of the stability of the materials and their degree of degradation under any temperature conditions occurring during their storage and transport before the final use. The software evaluates by the bootstrap method the prediction bands with 95% confidence (dashed lines in the plot).

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。

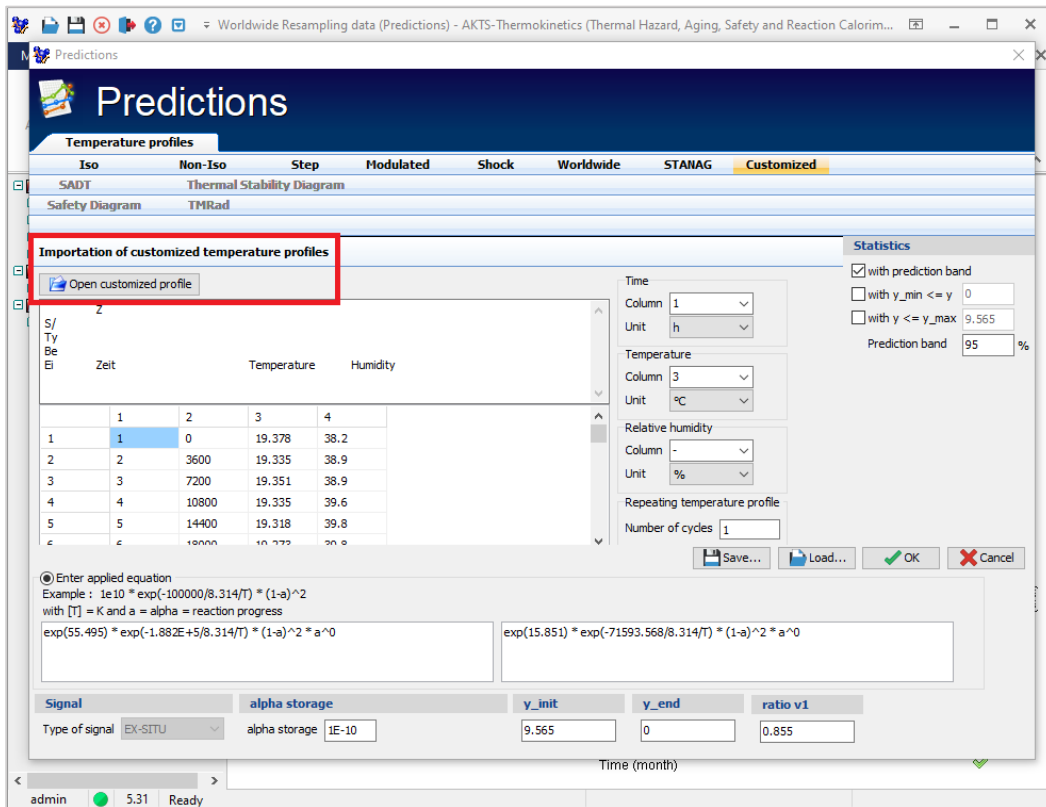
ソフトウェアは、ブートストラップ法によって 95% の信頼度で予測バンドを評価します (プロットの破線)。



**FIG. 1** - Influence of daily climate fluctuation temperatures (here Las Vegas) on the reaction extent. The dashed lines depict the prediction bands with 95% confidence.

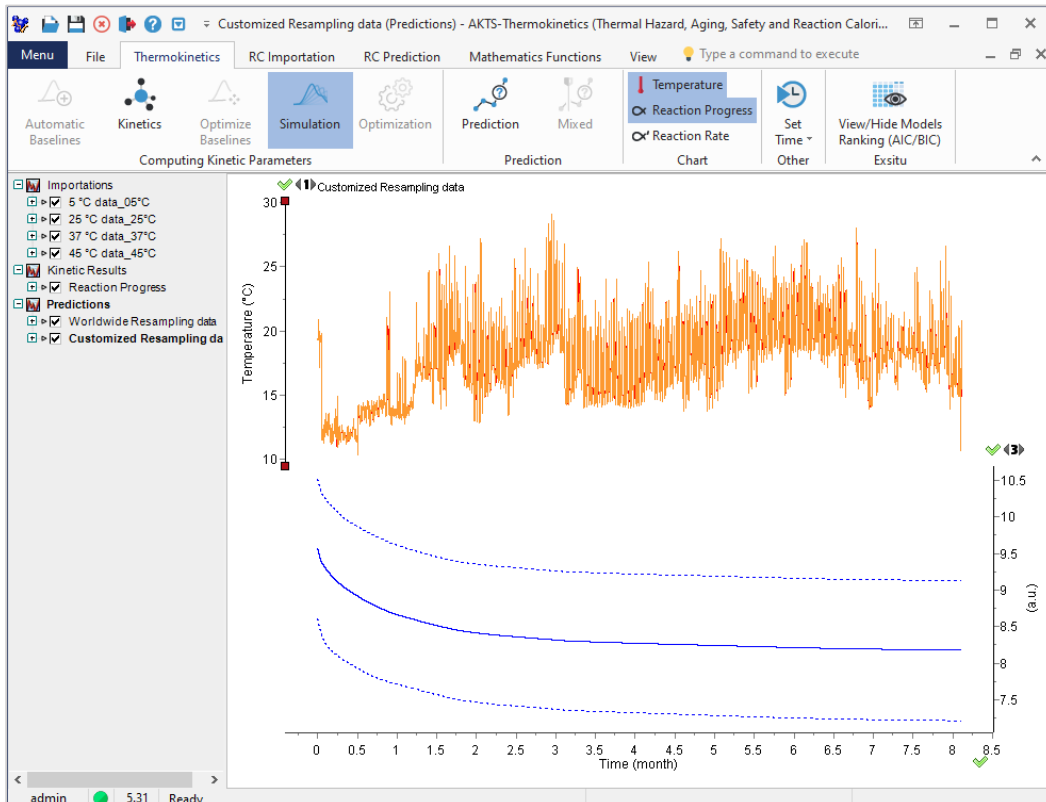
反応の進行程度に対する毎日の気候変動温度（ここではラスベガス）の影響。

破線は、95%の信頼度で予測バンドを示しています。



**FIG. 2** - The influence of the temperature fluctuations on the reaction course can be evaluated for any customized temperature profiles.

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ァイルについて評価できます。



**FIG. 3** - The influence of the temperature fluctuations recorded by commonly applied data loggers on the reaction course. The dashed lines depict the prediction bands with 95% confidence.

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。

## COMMENTS