

Метод и средства поверки микрокалориметров типа ДАСМ по точности измерения разностной теплоемкости. Бойво В. Н., Кулагин В. И., Плотников В. В. — В кн.: Научное приборостроение. Теоретические и экспериментальные исследования. Л.: Наука, 1984, с. 61—64.

Разработан метод аттестации дифференциальных адиабатных сканирующих микрокалориметров типа ДАСМ по точности измерения разностной теплоемкости. В качестве стандартного образца (СО) разностной теплоемкости предложено использовать водные растворы КСl различной концентрации. Погрешность метода составляет 10% от верхнего значения диапазона измерения разностной теплоемкости в  $30 \cdot 10^{-3}$  Дж/К. Показано, что половина этой погрешности возникает за счет погрешности определения плотности растворов СО. Экспериментальная проверка показала, что значения удельной теплоемкости растворов КСl, рассчитанные по измеренному значению разностной теплоемкости вода—раствор КСl, расходятся с литературными данными не более чем на  $3 \cdot 10^{-4}$  кал/г·К. Лит. — 4 назв., табл. — 1.

*Б. Н. Бойко, В. И. Кулагин, В. В. Плотников*

## **МЕТОД И СРЕДСТВА ПОВЕРКИ МИКРОКАЛОРИМЕТРОВ ТИПА ДАСМ ПО ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ РАЗНОСТНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ**

Высококчувствительный дифференциальный адиабатный сканирующий микрокалориметр (ДАСМ) был разработан, в основном, для исследований водных растворов биополимеров. В последнее время он нашел также применение для исследования теплофизических свойств веществ, растворенных в различных растворителях. Большим достоинством этих приборов является постоянный объем исследуемой жидкости [1, 2]. Именно эта особенность позволила впервые подойти к вопросу метрологической аттестации дифференциальных сканирующих микрокалориметров, предназначенных для исследования жидкостей. Решение этого вопроса сводится к созданию жидких стандартных образцов (СО) теплоемкости, разность значений удельной теплоемкости которых обеспечивает аттестацию прибора как минимум в трех равномерно распределенных точках диапазона.

На основании работы [3] мы остановились на водных растворах хлористого калия как перспективных для использования в качестве СО. Метод аттестации прибора, в этом случае сводится к следующему. Производят регистрацию базовой линии прибора (обе камеры микрокалориметра заполнены водой), затем заполняют рабочую камеру водным раствором КСl нужной концентрации и производят регистрацию разностной теплоемкости воды и раствора КСl. Значение разностной мощности камер, характеризующее данную разность теплоемкостей, составит

$$\Delta P = (C_1 m_1 - C_2 m_2) V, \quad (1)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — соответственно удельная теплоемкость воды и раствора КСl при данной температуре;  $m_1$  и  $m_2$  — соответственно масса воды и масса раствора КСl при данной температуре в рабочей камере при регистрации базовой линии и разностной теплоемкости;  $V$  — скорость прогрева жидкостей.

Учитывая, что объем жидкостей в каждом измерении постоянен, формулу (1) можно записать в виде

$$\Delta P = (C_1 \rho_1 - C_2 \rho_2) v V, \quad (2)$$

где  $v$  — объем рабочей камеры;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — соответственно плотность воды и плотность раствора КСl при данной температуре.

Таким образом, при передаче единицы разностной теплоемкости от СО к рабочему средству необходимо учитывать погрешности, связанные с определением удельных теплоемкостей СО, их плотностей, скорости прогрева и объема калориметрических камер. Рассмотрим детально каждую из них и сделаем оценку погрешности метода аттестации.

Необходимое значение разностной теплоемкости достигается приготовлением раствора КСl соответствующей концентрации  $K$ ;

$$K = \frac{m_3}{m_1 + m_3},$$

где  $m_3$  — масса КСl в растворе.

Погрешность в приготовлении раствора данной концентрации составит

$$\Delta K = \left( \frac{\partial K}{\partial m_3} \right) \Delta m_3 + \left( \frac{\partial K}{\partial m_1} \right) \Delta m_1,$$

$$\frac{\partial K}{\partial m_3} = \frac{m_3 + m_1 - m_3}{(m_3 + m_1)^2} \approx \frac{1}{m_1},$$

$$\frac{\partial K}{\partial m_1} = -\frac{m_3}{(m_3 + m_1)^2} \approx -\frac{m_3}{m_1^2},$$

откуда

$$\Delta K = \frac{1}{m_1} \Delta m_3 + \frac{m_3}{m_1^2} \Delta m_1. \quad (3)$$

Подставив в (3) числовые значения величин  $m_1 = 44.5$  г и  $m_3 = 0.6$  г из расчета получения минимальных погрешностей при взвешивании на весах типа ВЛР-200, равных соответственно  $\Delta m_1 = 0.5 \cdot 10^{-3}$  г и  $\Delta m_3 = 0.05 \cdot 10^{-3}$  г, с учетом того, что для создания разностной теплоемкости максимального значения необходим раствор КСl концентрацией  $K = 1.34$  %, получим  $\Delta K = 1.7 \cdot 10^{-5}$ .

Погрешность определения плотности раствора КСl заданной концентрации может быть найдена методом линейной интерполяции по формуле

$$\Delta \rho = \Delta \rho_T + \left| \frac{\rho'_2 - \rho'_1}{K_2 - K_1} \right| \Delta K,$$

где  $\Delta \rho_T$  — погрешность таблицы;  $\rho'_1$  и  $\rho'_2$ ;  $K_1$  и  $K_2$  — соответственно пары значений плотностей и концентраций раствора, по которым выполняется интерполяция.

Найдем числовое значение погрешности определения плотности раствора КСl, для чего воспользуемся справочными данными [4]:

$$\Delta\rho = 1 + \frac{1011 - 1004}{2 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-2}} 1.7 \cdot 10^{-6} = 1 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}.$$

Аналогично, методом линейной интерполяции может быть найдена погрешность определения теплоемкости раствора КСl. Используя справочные данные [4], получим  $\Delta C_2 = 1.76 \cdot 10^{-4}$  кал/г · К.

Суммарную погрешность, возникающую при передаче единицы разностной теплоемкости от СО к рабочему средству, найдем исходя из формулы (2):

$$\delta(\Delta P) = \frac{\partial \Delta P}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial \Delta P}{\partial v} \Delta v + \frac{\partial \Delta P}{\partial C_2} \Delta C_2 + \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho_2} \Delta \rho_2; \quad (4)$$

$$\delta(V) = \frac{\partial \Delta P}{\partial V} \Delta V = v(C_1 \rho_1 - C_2 \rho_2) \Delta V; \quad (5)$$

$$\delta(v) = \frac{\partial \Delta P}{\partial v} \Delta v = V(C_1 \rho_1 - C_2 \rho_2) \Delta v; \quad (6)$$

$$\delta(C) = \frac{\partial \Delta P}{\partial C_2} \Delta C = V v \rho_2 \Delta C; \quad (7)$$

$$\delta(\rho) = \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho_2} \Delta \rho = V v C_2 \Delta \rho. \quad (8)$$

Учитывая, что плотность и удельная теплоемкость воды известны с точностью, превышающей точность определения плотности и удельной теплоемкости раствора КСl на два порядка, погрешностями определения плотности и удельной теплоемкости воды пренебрегаем.

Найдем численное значение суммарной погрешности, возникающей при передаче единицы разностной теплоемкости от СО к рабочему средству. Для этого воспользуемся следующими данными, характерными для микрокалориметра ДАСМ-4:

$$v = 0.469 \text{ см}^3; \quad V = 1 \text{ К/мин}; \quad C_1 \rho_1 = 0.9931 \text{ кал/К} \cdot \text{см}^3; \quad C_2 = 0.9786 \text{ кал/г} \cdot \text{К};$$

$$\frac{\Delta V}{V} = 2 \cdot 10^{-2}; \quad \frac{\Delta v}{v} = 2 \cdot 10^{-2}.$$

Подставив эти данные в формулы (4)–(8), получим

$$\begin{aligned} \delta(v) &= 1.34 \cdot 10^{-6} \text{ кал/с}; & \delta(V) &= 1.34 \cdot 10^{-6} \text{ кал/с}; & \delta(C) &= 1.38 \cdot 10^{-6} \text{ кал/с}; \\ \delta(\rho) &= 7.6 \cdot 10^{-6} \text{ кал/с}; & \delta(\Delta P) &= 11.66 \cdot 10^{-6} \text{ кал/с} = 48.82 \cdot 10^{-6} \text{ Вт}. \end{aligned}$$

Таким образом, дифференциальные адиабатные сканирующие микрокалориметры типа ДАСМ могут быть поверены с помощью водных растворов КСl. Погрешность метода поверки и аттестации в настоящее время составляет 10% от верхнего значения диапазона измерения разности теплоемкостей в  $30 \cdot 10^{-3}$  Дж/К. Основной вклад (более 50%) в погрешность данного метода аттестации и поверки вносит погрешность определения плотности раствора КСl, используемого в качестве СО. Для использования воды и водных растворов КСl в качестве СО разностной теплоемкости необходимо аттестовать их при температурах 5, 25, 50, 75, 100 и 125 °С. На сегодняшний день растворы хорошо изучены только при температуре 25 °С.

В таблице приведены результаты экспериментальной проверки предложенного метода и средств аттестации микрокалориметра ДАСМ-4, на приборе было проведено измерение разностной теплоемкости воды и растворов КСl. Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода по ТУ-6-09-2592-72 и КСl по госреестру № 1963-78. Перед приготовлением растворов КСl осушивался в вакуумном шкафу при температуре 105 °С в течение 2 час. Измерение массы воды и КСl производилось на весах типа ВЛР-200 и ВЛР-20, плотность растворов измерялась с помощью вибрационного денсиметра марки ДМА602 фирмы «Антон-Паар».

**Результаты экспериментальной проверки метода и средств аттестации микрокалориметра ДАСМ-4**

Раствор			Разностная мощность камер, $10^{-6}$ Вт			Разностная теплоемкость, кал/К				Удельная теплоемкость кал/К · г	
Концентрация, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Масса в камере, г	Измерения			Измерения			Среднее значение	Измеренная	По литературным данным
			1-е	2-е	3-е	1-е	2-е	3-е			
			0.3807	0.99927	0.4687	86.8	90.0	83.6			
0.7525	1.00172	0.4698	168.8	172.2	166.8	0.002412	0.002468	0.002390	0.02426	0.9882	0.9879
1.3348	1.00547	0.4716	309.3	329.5	—	0.004163	0.004433	—	0.04298	0.9805	0.9803

Из таблицы видно, что измеренные значения удельной теплоемкости растворов KCl расходятся с литературными данными не более чем на  $3 \cdot 10^{-4}$  кал/г·К, что составляет 0.03 %.

Аттестация микрокалориметра ДАСМ-4 открывает возможности измерения этим прибором, помимо разностных теплофизических свойств растворов, также их удельной теплоемкости; точность измерения при этом приближается к точности измерения прецизионной аппаратуры. Следует отметить, что значения удельной теплоемкости растворов могут быть получены для широкого диапазона температур.

Разработанный метод положен в основу методических указаний «Микрокалориметр дифференциальный адиабатический сканирующий. Методы и средства поверки».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Privalov P. L., Plotnikov V. V., Filimonov V. V. — J. Chem. Thermodynam., 1975, v. 7, p. 41.
2. Привалов П. Л. — В кн.: Молекулярная биология. М., 1975, т. 6, с. 7.
3. Randall M., Rossini F. — J. Amer. Chem. Soc. 1939, v. 51, p. 323.
4. Говоровский И. Г., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев, 1974.