

УДК 536.62

Дифференциальный адиабатный сканирующий микрокалориметр ДАСМ-4. Б о й к о Б. Н., Л о с е в В. А., П л о т н и к о в В. В., П р я в а л о в П. Л., С е н я н А. А., С е р е г и н Г. П. — В кн.: Научное приборостроение. Теоретические и экспериментальные исследования. Л.: Наука, 1984, с. 98—102.

Описана новая модель дифференциального адиабатного сканирующего микрокалориметра ДАСМ-4. Лит. — 1 наав., ил. — 1, табл. — 2.

*Б. Н. Бойко, В. А. Лосев, В. В. Плотников,
П. Л. Привалов, А. А. Сенин, Г. П. Серегин*

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ АДИАБАТНЫЙ СКАНИРУЮЩИЙ МИКРОКАЛОРИМЕТР ДАСМ-4

В СКБ БП АН СССР разработана новая модель дифференциального адиабатного сканирующего микрокалориметра — микрокалориметр ДАСМ-4. Прибор является дальнейшим развитием микрокалориметра ДАСМ-1М, получившего широкое распространение и признание как в СССР, так и за рубежом. Основное назначение прибора — измерение разностной теплоемкости и разностного изменения энтальпии водных растворов биополимеров по отношению к растворителю при изменении температуры раствора и растворителя с постоянной скоростью.

При разработке новой модели прибора нами были учтены недостатки микрокалориметров ДАСМ-1М, выявленные в процессе длительной эксплуатации. Калориметрический блок микрокалориметра ДАСМ-4 герметичен, что исключает возможность конденсации влаги на адиабатизирующих оболочках и калориметрических камерах. Для упрощения процесса заполнения камер исследуемой жидкостью, просушки и промывки они выполнены в виде капиллярной

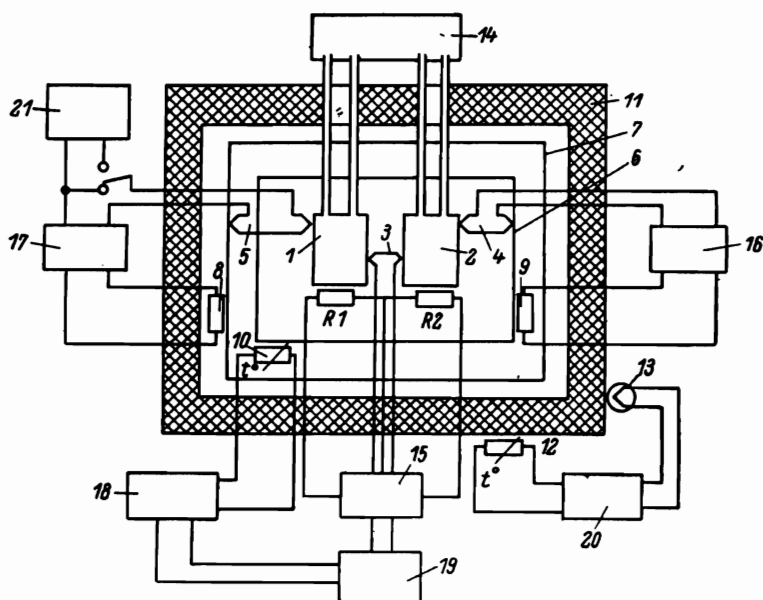
трубки, оба конца которой выведены на верхнюю панель блока. Вместо фотосилителей применены низкошумящие электронные усилители на полевых транзисторах. Дополнительно расширены функциональные возможности прибора введением режима индикации тепловыделения в процессе охлаждения. Прибор состоит из калориметрического блока, измерительного блока и регистратора; его основные технические характеристики следующие: уровень шума не более $5 \cdot 10^{-7}$ Вт; воспроизводимость базовой линии не более $3 \cdot 10^{-6}$ Вт; диапазон температур прогрева исследуемой жидкости от 0 до 130 °С; скорость прогрева 0.125, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 К/мин с основной относительной погрешностью в пределах $\pm 2\%$ (при камерах, заполненных дистиллированной водой), объем калориметрических камер не более 0.6 см³.

Прибор имеет аналоговый выход значения температуры и разности мощностей камер на двухкоординатный самописец, цифровой выход этих величин, а также цифровую индикацию температуры.

Уровень шума, воспроизводимость базовой линии и диапазон температур прогрева нормируются при скорости прогрева 1 К/мин.

Конструкция и принцип действия прибора

Функциональная схема прибора приведена на рисунке. Калориметрические камеры 1 и 2 изготовлены из платиновой трубки. На поверхности каждой камеры наклеены нагреватели R_1 и R_2 , изготовленные фотохимическим способом из константановой фольги. Сопротивление нагревателей составляет примерно 370 Ом. Разница в сопротивлении нагревателей камеры 1 и камеры 2 не превышает 0.3 Ом. Для обеспечения идентичности тепловых свойств камер входящие



Функциональная схема микрокалориметра ДАСМ-4.

в них детали подбираются по массе с погрешностью не более 0.1 мг. В качестве датчика разности температур камер в приборе применяется медьконстантановая термобатарея 3 из 170 спаев. Медьконстантановые термобатареи 4 и 5 имеют по 8 спаев и используются в качестве датчиков для регулирования температуры внутренней 6 и внешней 7 адиабатизирующих оболочек. На внешней поверхности каждой оболочки закреплены пленочные нагреватели 8 и 9 из константановой фольги, сопротивлением 24 ± 0.5 Ом. Адиабатизирующие оболочки изготовлены из меди и имеют толщину в любом нормальном сечении 2 ± 0.1 мм. В оболочке 6 вмонтирован медный термометр сопротивления 10 ($R_0 = 236 \pm 5$ Ом). Камеры с адиабатизирующими оболочками окружены теплоизолятором 11 из термостойкого пенопласта и помещены в термостат 21, на котором закреплены термоэлек-

трические батареи 13. Для заполнения камер исследуемой жидкостью или их промывки выходные концы трубок камер проходят сквозь адиабатизирующие оболочки, термостат и заканчиваются в камере заполнения 14. Для предотвращения кондуктивного теплообмена камер с окружающей средой, их выводные трубки и все электрические подводящие провода имеют хороший тепловой контакт с адиабатизирующими оболочками и термостатом. Калориметрические камеры расположены симметрично в адиабатизирующих оболочках. Датчик 3 разности температур камер 1 и 2 подключен ко входу устройства прогрева и компенсации разностей мощности 15, выход устройства соединен с нагревателями R_1 и R_2 камер. Для регистрации текущего значения разностей мощности и температуры используется двухкоординатный самописец 19 типа ПДП-04. Датчики температуры 4 и 5 включены на вход ПИД регуляторов 16 и 17, выходы которых нагружены на нагреватели 9 и 8 соответствующих оболочек. Термометр сопротивления 10 включен на вход измерителя температуры 18. Температура термостата 21 задается и поддерживается регулятором 20. В термостат 21 вмонтирован медный термометр сопротивления ($R_0 = 236 \pm 5$ Ом).

Принцип действия микрокалориметра заключается в следующем. Камеру 1 заполняют растворителем (жидкостью сравнения), а камеру 2 раствором исследуемого препарата. Регулятор 20 поддерживает температуру термостата 21 на заданном уровне. Эта температура определяет начальное значение диапазона температур прогрева камер. Устройством 15 задают значение тока прогрева камер, определяющее скорость прогрева. Изменение его в процессе измерения не превышает 0.01%. Регулятор 17 внешней адиабатизирующей оболочки 7 поддерживает ее температуру равной температуре камер с погрешностью не более 0.5 °C в диапазоне температур от 0.5 до 130 °C. Регулятор 16 поддерживает температуру внутренней адиабатизирующей оболочки 6 равной температуре камер с погрешностью не более 10^{-3} °C. Таким образом практически предотвращается теплообмен камер с окружающей средой. Постоянная мощность, выделяемая в нагревателях R_1 и R_2 камер, обеспечивает прогрев исследуемой жидкости и жидкости сравнения с заданной скоростью в интересующем диапазоне температур. Постоянство скорости прогрева определяется постоянством теплоемкости заполненных камер. Конструкция камер рассчитывалась из условия постоянства суммарной теплоемкости камер во всем диапазоне температур. При различии тепловых свойств жидкостей, помещенных в камеры 1 и 2, в процессе их прогрева возникает тепловой поток через термобатарею 3, который преобразуется в электрический сигнал. В этом случае устройство 15 изменит мощность в нагревателях R_1 и R_2 таким образом, чтобы свести к минимуму тепловой поток через термобатарею 3.

Режим индикации тепловыделения в процессе охлаждения осуществляется следующим образом. Ток прогрева калориметрических камер уменьшают до величины максимального значения диапазона мощности компенсации. Выключают регулятор 16 температуры внутренней адиабатизирующей оболочки. В цепь датчика 5 разности температур калориметрических камер и внешней оболочки 7 включают источник постоянного напряжения смещения 21. При этом регулятор 17 поддерживает постоянной разницу температур между камерами и внешней оболочкой. Вследствие теплопроводности выводных трубок, при малых скоростях охлаждения, температура калориметрических камер оказывается близкой к температуре внутренней оболочки. Скорость охлаждения в этом случае зависит от разности температур между внешней оболочкой и системой, состоящей из внутренней оболочки и камер, от теплового сопротивления между ними и теплоемкости систем, включающей внутреннюю оболочку и камеры. Микрокалориметр ДАСМ-4 имеет скорость охлаждения, равную 0.5 К/мин. Следует отметить, что в диапазоне температур от 130 до 12 °C скорость изменяется на 10%. Нестабильность скорости охлаждения может быть уменьшена либо повышением температурной стабильности теплоемкости системы, состоящей из внутренней оболочки и камер, и повышением температурной стабильности теплового сопротивления между внутренней и внешней адиабатизирующими оболочками, либо введением температурнозависимых электрических цепей компенсации во входную цепь регулятора 17. Введение электрической температурной компенсации описано в [1].

Результаты испытаний микрокалориметра ДАСМ-4

Уровень шума прибора определялся по формуле для среднего квадратического отклонения случайной величины на участке температурного диапазона в 5 °С максимальной амплитудой шума:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i)^2 P_{y_i}}, \quad (1)$$

где P_{y_i} — вероятность того, что случайная величина y принимает значение, равное y_i .

Оценкой вероятности P_{y_i} является величина

$$P_{y_i} = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^n x_i}, \quad (2)$$

где x_i — ширина (по оси температур) основания пика, амплитуда которого y_i .

Подставив выражение P_{y_i} в формулу (1), получим выражение для оценки уровня шума микрокалориметра:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i (y_i)^2}{\sum_{i=1}^n x_i}}. \quad (3)$$

Уровень шума, определенный для микрокалориметра ДАСМ-4 по формуле (3), не превышает $0.5 \cdot 10^{-6}$ Вт при скорости прогрева 1 К/мин и $0.3 \cdot 10^{-6}$ Вт при скорости охлаждения 0.4 К/мин.

Сходимость базовой линии прибора по температурному диапазону измерялась для пятикратного прогрева (табл. 1) калориметрических камер, заполненных дистиллированной водой. Скорость прогрева 1 К/мин. Оценка сходимости базовой линии произведена по среднему квадратическому отклонению (СКО).

Т а б л и ц а 1

Распределение сходимости базовой линии прибора по температурному диапазону 20—120 °С

Прогрев	Разностная мощность камер и сходимость базовой линии (СКО), Вт · 10 ⁻⁶					
	20	40	60	80	100	120
1-й	-1.86	-14.62	5.43	21.16	34.44	34.55
2-й	0.9	-14.12	4.42	20.32	33.07	32.94
3-й	2.56	-11.34	5.11	19.75	33.52	31.82
4-й	3.39	-10.63	5.98	21.06	34.16	34.23
5-й	3.40	-10.2	6.61	23.07	35.56	33.63
СКО	0.54	0.49	0.20	0.30	0.23	0.26

В табл. 2 приведены значения воспроизводимости базовых линий для четырехкратного измерения разностной мощности калориметрических камер, характеризующей разность теплоемкостей исследуемой жидкости (раствор КСl) и жидкости сравнения (дистиллированная вода). Измерения проводились при скорости прогрева 1 К/мин. Перед каждым измерением обе камеры осушались и заполнялись вновь.

Ниже приведено распределение скорости охлаждения калориметрических камер, заполненных дистиллированной водой, в температурном диапазоне от 125 до 12 °С:

Диапазон температур, в котором определялась скорость прогрева, °С	120—110	70—60	30—20
Скорость охлаждения, К/мин	0.39	0.42	0.43

Т а б л и ц а 2

Воспроизводимость базовых линий при температуре 20—120 °С

Среднее значение разностной мощности Вт·10 ⁻⁶	Воспроизводимость базовой линии (СКО), Вт · 10 ⁻⁶					
	20	40	60	80	100	120
—2.3÷10.6	1.43	1.06	0.88	0.45	0.45	0.35
19.1÷28.1	0.51	0.20	0.15	0.72	1.06	1.11
42.6÷50.0	0.63	0.75	0.65	0.67	0.86	1.00
73.5÷76.9	1.70	0.43	0.12	0.54	0.75	0.98

При испытаниях прибора была определена постоянная времени как всего измерительного тракта калориметра, так и камер, которая определялась путем сравнения реакции на скачок тепловой мощности реального объекта и математической модели, исходя из условия, что инерционные свойства объекта описываются звеном первого порядка. Результаты испытаний: постоянная времени камер 35 с, постоянная времени измерительного тракта прибора (замкнута тепловая обратная связь) 9 с.

Результаты испытаний микрокалориметра ДАМС-4 позволяют надеяться, что он найдет такое же широкое применение в исследованиях физико-химических свойств растворов, как и предыдущая модель — микрокалориметр ДАСМ-1М.

ЛИТЕРАТУРА