

УДК 536.629

© Г. В. Котельников, С. П. Моисеева, Е. В. Межбурд, К. В. Плетнев

МОДУЛЯЦИОННЫЙ МИКРОКАЛОРИМЕТР КГМ3100

Создан отечественный модуляционный дифференциальный сканирующий микрокалориметр КГМ3100. В нем использована температурная модуляция, основанная на последовательности коротких интервалов нагрева и изотермических интервалов во всем интересующем диапазоне температур. Этот метод модуляции распространен в мировой практике, так как обеспечивает понятный и быстрый результат измерений. Температурный перепад по радиусу золотых калориметрических камер диаметром 10 мм не превышает $4 \cdot 10^{-3}$ К при скорости нагрева до 2.5 К/мин, а температурный перепад по толщине образца меньше 0.1 К, что практически не вносит погрешность в результаты измерений. На калориметре выполнены измерения тепловой мощности процессов, содержащих кинетическую составляющую, и процессов, не содержащих эту составляющую. КГМ3100 обеспечивает возможность использования образцов увеличенной массы для работы на низких скоростях сканирования, что увеличивает измеряемый тепловой поток. Это позволяет расширить круг исследовательских задач за счет повышения отношения сигнал/шум при измерениях на данном калориметре, что выгодно отличает его от современных аналогов.

Кл. сл.: ТМДСК, стеклование, дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК), золотые калориметрические камеры.

ВВЕДЕНИЕ

Метод модуляционной сканирующей калориметрии (ТМДСМ) активно развивается с начала 90-х годов [1]. Термически стимулированные процессы уже хорошо описаны в литературе. Исследование таких процессов необходимо для понимания поведения материалов при изучении в них процессов релаксации и внутреннего движения с целью оптимизации свойств этих материалов [2]. Метод ТМДСМ реализован в дифференциальных сканирующих калориметрах Diamond DSC (Perkin Elmer, Inc., USA), DSC822e (Mettler Toledo, Switzerland), Q1000, Q100 (TA Instruments, USA) и ряде других модуляционных калориметров. Метод ТМДСК защищен патентами US 5224775, EP 0803061 и многими другими патентами [3, 4].

Калориметрические камеры этих модуляционных калориметров являются малоинерционным объектом, что обеспечивает высокое быстродействие измерительных систем этих калориметров с длительностью переходных процессов до нескольких секунд. Это обеспечивает изучение довольно тонких тепловых эффектов, как например, процессов стеклования в полимерных тонких пленках. Диаметр калориметрических камер данных приборов находится в диапазоне от 4 до 6 мм. Это позволяет работать на ТМДСК в широком температурном диапазоне исследований при скоростях температурного сканирования до сотен градусов в минуту. Однако использование миниатюрной калориметрической камеры при измерениях на медленных скоростях температурного сканирования не позволяет регистрировать тепловые процессы низкой интенсивности.

Метод ТМДСК активно входит в практику научных исследований. Анализ патентов за несколько последних лет показал применимость метода МДСМ в широком спектре решаемых практических задач: синтеза резин для покрышек [5]; получения низкокалорийного крахмала [6]; синтеза белков — носителей лекарств [7]; разработки технологий создания носителей лекарств [8]; создания оптических материалов с высоким оптическим преломлением [9] и др. Этим методом активно проводятся исследования фазовых и структурных переходов в гранулированных крахмалах. В развитие исследований тепловых характеристик крахмалов [10, 11] выполнено исследование процесса стеклования крахмала при его желатинизации в воде. При этом благодаря измерению кинетической составляющей мощности изучаемого теплового процесса показано, что при удалении аморфных участков из гранулированного крахмала процесс стеклования не наблюдается [12]. Методом адиабатической сканирующей калориметрии изучены водные дисперсии пшеничных крахмалов с разным содержанием амилозы с целью установления структуры этих крахмалов, принадлежащих к близким генетическим линиям [13]. Данный высокочувствительный метод позволил зарегистрировать низкотемпературный переход плавления кристаллических ламелей и высокотемпературный пик, связанный с диссоциацией амилолипидных комплексов. Эти измерения подчеркивают достоинства указанного метода, позволившего зарегистрировать высокотемпературный пик, регистрация которого на современных дифференциальных сканирующих калориметрах затруднительна из-за недостаточной навески образца

и меньшей чувствительности этого калориметра. В тоже время следует отметить, что из результатов измерений на адиабатическом сканирующем микрокалориметре нельзя выделить кинетическую и теплоемкостную составляющие из измеренной тепловой мощности. Отмеченные ограничения, присущие современным адиабатическим и модуляционным калориметрам, делают актуальным создание нового ТМДСК, обеспечивающего возможность использования образцов увеличенной массы для работы на низких скоростях сканирования, что увеличит измеряемый тепловой поток. Это позволит расширить круг исследовательских задач за счет повышения отношения сигнал/шум при измерениях на данном калориметре.

ОЦЕНКА ПЕРЕПАДОВ ТЕМПЕРАТУР ПО ДНУ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ КАМЕР И ПО ТОЛЩИНЕ ОБРАЗЦА В КГМ3100

Первый отечественный дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-2 был разработан и выпущен в 1974 году. Данный калориметр выпускался Институтом малыми сериями и позволил обеспечить исследовательские работы в различных областях науки и техники. ДСМ-2 позволил получить ценную информацию о физических и химических процессах изменения структуры в исследуемых образцах, о слабых взаимодействиях надмолекулярного порядка в биологических объектах, синтетических полимерных веществах, веществах неорганической природы. Весьма плодотворным оказалось использование данного калориметра для исследования полимерных веществ и материалов. По результатам калориметрических измерений у гомополимеров определяются температуры переходов: плавления; кристаллизации; стеклования, а также степень кристалличности. По термограммам удается отличить блок-сополимера от смеси гомополимеров, оценить долю каждого блока. Возникновение стереоблоков в макромолекулах также находит отражение в калориметрическом спектре. ДСМ-2 имеет калориметрические камеры увеличенных размеров с диаметром рабочей поверхности порядка 10 мм. Увеличение размеров калориметрических камер ДСМ-2 достигнуто благодаря выполнению камер из золота, обладающего высокой теплопроводностью [14]. Для применения данного калориметрического блока и контейнеров для исследуемых образцов с объемом до 100 мкл в модуляционном калориметре КГМ3100 сделаны оценки распределения температур по дну калориметрических камер и по толщине образца.

Радиальный перепад температур по радиусу золотой калориметрической камеры определяется как решение уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах [15]

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (1)$$

при следующих начальных и граничных условиях:

$$\begin{aligned} -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} &= \alpha \cdot (T - T_{cp}); \\ T \Big|_{r=0} &= T_1 = T_0 + v\tau_1; \quad 0 \leq r \leq R, \end{aligned}$$

где T — текущее значение температуры по координате r ; T_{cp} — температура среды; T_0 — начальная температура камеры при $\tau_1 = 0$; τ_1 — время прогрева камеры с линейной скоростью нагрева v ; a — коэффициент теплопроводности материала камеры (золота).

После преобразования и упрощения максимальный перепад температур по радиусу r будет:

$$\Delta T_{\max} = T_{r=0} - T_{r=R} = \frac{1}{4} (T_0 + v\tau_1 - T_{cp}) \cdot Bi, \quad (2)$$

где $Bi = \frac{\alpha R}{\lambda_m}$ — критерий, характеризующий связь между полем температуры в твердом теле и условиями теплоотдачи на его поверхности; α — коэффициент теплоотдачи с цилиндрической поверхности камеры.

Для $R = 5 \cdot 10^{-3}$ м, $\lambda = 312$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ (золото), $\alpha = 6$ Вт·м⁻²·К⁻¹, $T_1 = T_0 + v\tau_1 = 250$ °С, $T_{cp} = 50$ °С: $\Delta T_{\max} \approx 4 \cdot 10^{-3}$ К.

При условии линейного нагрева дна калориметрической камеры для тонкого слоя жидкости в калориметрической камере максимальный перепад температур по толщине плоского слоя для регулируемого режима второго рода приближенно определяется как

$$\Delta T = \frac{v \cdot h^2}{2\alpha_{ж}}, \quad (3)$$

где v — линейная скорость нагрева; h — толщина плоского слоя жидкости; $\alpha_{ж}$ — коэффициент теплопроводности жидкости.

Таким образом, допускаемая толщина плоского слоя жидкости

$$h_q = \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta T_q \cdot \alpha_{ж}}{v}}, \quad (4)$$

где ΔT_q — допускаемый перепад температур по толщине слоя жидкости.

Для воды при $\alpha_{ж} = 0.173 \cdot 10^{-6}$ м²·с⁻¹, $\Delta T_q = 0.1$ К, $v = 2.5$ К·мин⁻¹ = 0.042 К·с⁻¹:

$$h \leq h_q \approx 0.91 \text{ мм.}$$

Таким образом, температурный перепад по радиусу золотых калориметрических камер диаметром 10 мм не превышает $4 \cdot 10^{-3}$ К при скорости нагрева до 2.5 К/мин, а температурный перепад по толщине образца меньше 0.1 К и практически не влияет на результаты измерений, поскольку указанные перепады меньше абсолютной погрешности измерений температуры образца, достигающей в сканирующих калориметрах 0.25–0.5 К.

РАБОТА КГМ3100 В МОДУЛЯЦИОННОМ РЕЖИМЕ

Температурная модуляция StepScan DSC используется в компенсационных сканирующих калориметрах. Этот метод основан на последовательности коротких интервалов нагрева и изотермических интервалов во всем интересующем интервале температур. Следующее основное уравнение математически описывает метод StepScan:

$$\text{Тепловой поток} = C_p(dT/dt) + f(T, t), \quad (5)$$

где C_p — теплоемкость образца, dT/dt — скорость нагрева, $f(T, t)$ — кинетическая составляющая теплового процесса. Использование синусоидального сигнала в модуляции менее предпочтительно вследствие того, что $C_p(dT/dt)$ в данном режиме постоянно изменяется, в то время как в StepScan-методе данная составляющая имеет фиксированное значение. Таким образом, StepScan-метод обеспечивает понятный и быстрый результат измерений [16].

КГМ3100 имеет калориметрические камеры увеличенных размеров с диаметром рабочей поверхности порядка 10 мм и контейнеры для исследуемых образцов с объемом до 100 мкл, изготовленные из золота, для размещения образцов в виде растворов веществ при обеспечении требуемого быстрого действия автоматических систем регулирования.

Наиболее распространены измерения при скорости сканирования до 2.5 град/мин. При этом изучаемые процессы регистрируются без искажения по форме и по температуре переходов. При выборе временных интервалов температурного сканирования и изотерм граничная частота регистрируемого сигнала тепловой мощности ω_c определяется частотой среза передаточной функции непрерывной части разомкнутой компенсационной системы измерения тепловой мощности [17]. Проведенные на КГМ3100 измерения в линейном режиме при скорости 2.5 К/мин низкотемпературного перехода плавления кристаллических ламелей крахмала показали, что переход надежно регистрируется системой измерения при $\omega_c = 0.03 \text{ с}^{-1}$. Это позволило в соответствии с условиями представления непрерывного сигнала его

дискретными выборками использовать временные интервалы модуляции длительностью по 90 с. На рис. 1 представлены результаты измерения на КГМ3100 в модуляционном режиме с интервалами нагрева и изотермы по 90 с. Полученный в этом эксперименте суммарный сигнал измеренной тепловой мощности полностью соответствует сигналу, полученному в линейном режиме. Автоматические системы регулирования: температурных режимов калориметрических камер САРр и компенсационной системы измерения САРк — однотипны. В работе [18] приведены статический и динамический расчеты САР аналогичного построения. Показано, что при использовании интегральных систем первого порядка и соответствующей коррекции системы время регулирования составляет менее 10 с; максимальное перерегулирование — 2.45 %; число перерегулирований — 1, что отвечает требованиям, предъявляемым к данной системе. Таким образом, быстродействие САРр и САРк калориметра КГМ3100 составляет величину порядка 10 с, что практически не накладывает ограничений на работу прибора в модуляционном режиме с увеличенными по массе образцами. В КГМ3100 построение калориметрических камер и контейнера обеспечивают равномерный нагрев образца по всему объему при скоростях до 2.5 град/мин. В данном приборе также обеспечена возможность работы со скоростями сканирования до 64 К/мин при использовании тонких пленочных образцов и жидких образцов меньшей массы.

На КГМ3100 повторен эксперимент по регистрации низкотемпературного перехода плавления кристаллических ламелей крахмала, выполненный ранее на адиабатическом сканирующем микрокалориметре [19]. При этом выделены теплоемкостная и кинетическая составляющие тепловой мощности (рис. 1).

Для иллюстрации работы микрокалориметра КГМ-3100 выполнено измерение тепловой мощности процесса, не содержащего кинетическую составляющую. На рис. 2 представлена термограмма данного процесса, зарегистрированная при нагреве навески воды в модуляционном режиме. При совмещении термограммы образца (1) и термограммы базовой линии (2) их изотермы полностью совпадают, что свидетельствует об отсутствии кинетической составляющей при нагреве данного исследуемого образца воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальный образец модуляционного микрокалориметра КГМ3100 разработан и изготовлен в России впервые. Неоспоримым преимуществом КГМ3100 перед обычным дифференциальным сканирующим микрокалориметром

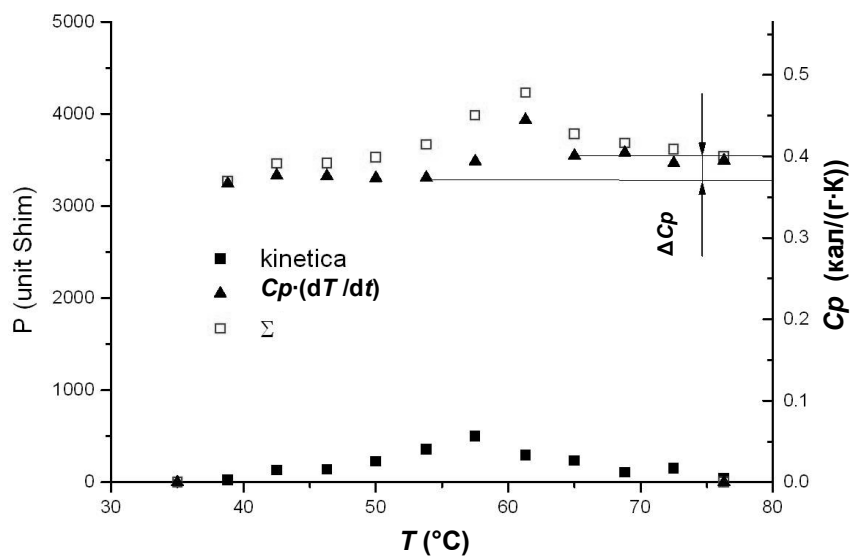


Рис. 1. Измерение теплоемкостной и кинетической составляющих тепловой мощности при плавлении пшеничного крахмала. Рабочая камера: 24 мг крахмала, 50 мкл воды. Эталонная камера: 50 мкл воды. Толщина образца 0.6 мм. Режим сканирования: циклический нагрев, время нагрева и паузы равны и составляют 90 с. Скорость нагрева 2.5 К/мин. Диапазон температур: 35–75 °С

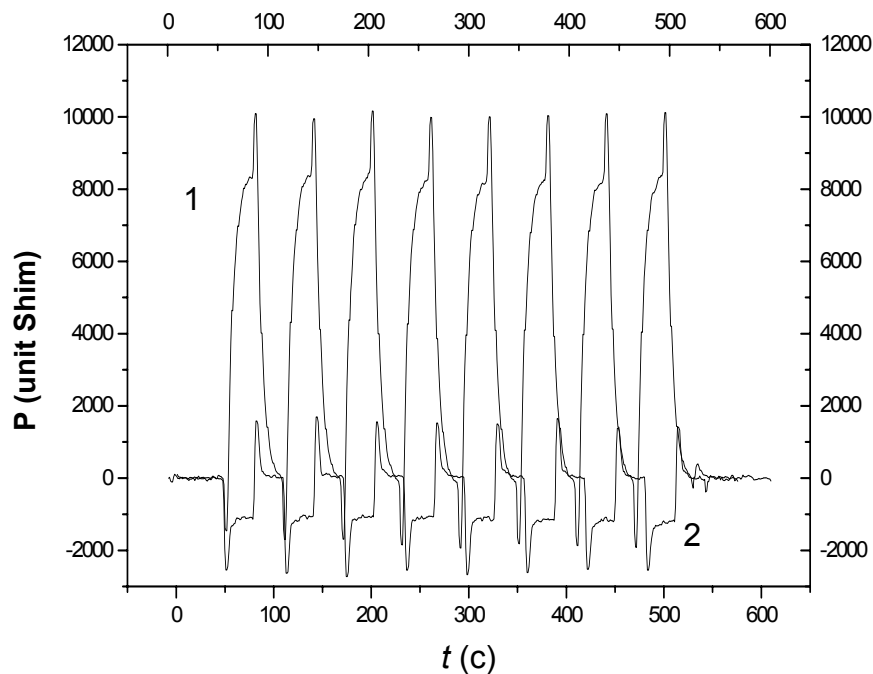


Рис. 2. Нагрев образца воды 30 мг в модуляционном режиме. Эксперимент по калибровке выполнен в модуляционном режиме: скорость нагрева 3 град/мин; время разогрева 30 с; время паузы 30 с

является его способность разделять теплоемкостную и кинетическую составляющие измеряемого теплового потока. Имея современный уровень по всем характеристикам, КГМ3100 обеспечивает возможность использования образцов увеличенной массы для работы на низких скоростях сканирования. Это расширяет круг исследовательских задач, решаемых на данном калориметре, благодаря увеличению отношения сигнал/шум измеряемого сигнала, что выгодно отличает его от современных аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reading M.* Modulated Differential Scanning Calorimetry – A New Way Forward in Materials Characterization // Trends Polym. Sci. 1993. V. 1. P. 248–253.
2. Патент США N 5152607, 6.10.1992.
3. Патент США N 5224775, 06.07.1993.
4. Европейский патент N 0803061, 07.12.95.
5. Патент США N 6313216, 06.11.2001.
6. Патент США N 6613373, 10.10.2002.
7. Патент США N 6380154, 18.04.2002.
8. Патент США N 6399385, 04.06.2002.
9. Патент США N 5932626, 03.08.1999.
10. *Biliaderis C.G.* Structure and Phase Transitions of Starch in Food Systems // Food Technol. 1992. T. 6. P. 98–109.
11. *Mautice T.J., Slade L., Sirett R.R., Page C.M.* Poly-saccharide-water Interactions — Thermal behavior of Rice Starch. Properties of Water in Foods. Netherlands, Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1985. P. 211–217.
12. *Liu Y. and Shi Y.C.* Phase and State Transition in Granular Starches Studied by Dynamic Differential Scanning Calorimetry // Starch/Stärke. 2006. V. 58. P. 433–442.
13. *Kozlov S.S., Noda T., Bertoft E. and Yuryev V.P.* Structure of Starches Extracted from Near Isogenic Wheat Lines. Part. 1. Effect of Different GBSS I Combination // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2006. V. 86. P. 291–301.
14. *Котельников Г.В., Моисеева С.П.* Разработка в Институте биологического приборостроения РАН калориметрических методов, титрационных и сканирующих калориметров для изучения биохимических реакций и фазово-агрегатного состояния веществ // Фундаментальные и прикладные проблемы приборостроения, информатики и экономики: Научные труды VIII Международной научно-практической конференции, книга "Приборостроение", 2005. Москва: МГУПИ. С. 61–66.
15. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. С. 274–277.
16. *Diamond Differential Scanning Calorimeter (DSC).* Проспект фирмы PerkinElmer. США. PerkinElmer, Inc., 2003. (<http://www.perkinelmer.com>).
17. Техническая кибернетика. Теория автоматического регулирования. Книга 2. Анализ и синтез линейных непрерывных и дискретных систем автоматического регулирования / Под ред. В.В. Солодовникова. М.: Машиностроение, 1967. 682 с.
18. *Kotelnikov G.V., Moiseyeva S.P. and Krayev V.P.* Calorimetric Method for Adjusting the Mass of Culture Fluid in a Bioreactor // Review of Scientific Instruments. 1998. V.69. P. 2137–2140.
19. *Котельников Г.В., Моисеева С.П.* Перспективы развития титрационных и сканирующих калориметров // Фундаментальные и прикладные проблемы приборостроения, информатики и экономики: Научные труды X Международной научно-практической конференции, книга "Приборостроение", 2007. Москва: МГУПИ. С. 175–180.

*Институт биологического приборостроения РАН,
г. Пушкино*

Материал поступил в редакцию 19.01.2009.

MODULATED MICROCALORIMETER KGM3100

G. V. Kotelnikov, S. P. Moiseyeva, E. V. Mezhiburd, K. V. Pletnev

Institute for Biological Instrumentation RAS, Moscow region, Pushchino

The modulated differential scanning microcalorimeter KGM3100 has been developed in Russia. Temperature modulation based on the sequences of short intervals of heat and isothermal intervals through the whole se-

lected interval of temperatures has been utilized in this instrument. This method of modulation, spread in the world practice, provides clear and fast measurement results. The temperature difference along the radius of a gold calorimetric chamber of 10 mm in diameter does not exceed $4 \cdot 10^{-3}$ K at a heat rate of up to 2.5 K/min, and the temperature difference along the width of a sample is less than 0.1 K, and has no practical influence on the power heat measurement result. Measurements of thermal power of processes containing kinetic part and processes, not containing this part were carried out on the calorimeter. The KGM3100 provides a possibility to use samples of the enlarged mass for operation at low scanning speeds; this enlarges the measured heat power. This will allow to expand the field of researches due to the increase of the signal/noise ratio at measurements with the given calorimeter, which is its advantage over the existing analogues.

Keywords: temperature-modulated differential scanning calorimeter (TMDSC); glass transition; differential scanning calorimeter (DSC); gold calorimetric chamber.