

СЕНСОРИ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ

SENSORS AND INFORMATION SYSTEMS

УДК 536.5(03)

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В. Г. Мельник¹, М. П. Рубанчук¹, В. А. Романов², Я. И. Лепих³

¹Институт электродинамики НАН Украины
Украина, просп. Победы, 56, г. Киев-57, 03680
т. +38(044)-454–25–11, E-mail: melnik@ied.org.ua

² Институт кибернетики имени В. М. Глушкова НАН Украины

³Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В. Г. Мельник, М. П. Рубанчук, В. А. Романов, Я. И. Лепих

Аннотация. Рассмотрены особенности построения термобиосенсорной системы для измерения малых тепловых эффектов химических реакций. Приведены ее структурная схема, диаграммы откликов на исследуемые тепловые эффекты, характеристики преобразования.

Ключевые слова: Измерительная система, термобиосенсор, калориметр, калибровка

МЕТРОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОЧУТЛИВОЇ ІНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЇ КАЛОРИМЕТРИЧНОЇ СИСТЕМИ

В. Г. Мельник, М. П. Рубанчук, В. О. Романов, Я. І. Лепих

Анотація. Розглянуті особливості побудови термобіосенсорної системи для вимірювання малих теплових ефектів хімічних реакцій. Наведені її склад, структурна схема, діаграми відгуків на досліджувані теплові ефекти, характеристики перетворення.

Ключові слова: Вимірювальна система, термобіосенсор, калориметр, калібровка

METROLOGICAL STUDY OF THE INTELLECTUAL HIGH-SENSITIVITY CALORIMETER SYSTEM

V. G. Melnik, M. P. Rubanchuk, V. A. Romanov, Ya. I. Lepikh

Abstract. The features of construction of the termobiosensor system for measuring small thermal effects of chemical reactions are discussed. The block diagram of the system, the diagrams of responses to the thermal effects, which are studied, the characteristics of transformation are shown.

Keywords: Measurement, system, termobiosensor, calorimeter, calibrating

Введение

Измерение малых тепловых эффектов химических реакций является актуальной задачей при многих научных исследованиях, в частности, для разработки термобиосенсорных систем. Перспективным путем для решения этой проблемы может быть регистрация теплового потока из реактора на массивный элемент конструкции с большой теплоемкостью и стабильной температурой [1]. Особеннос-

тью такой измерительной системы является сложный, динамический характер отклика на исследуемое выделение тепла, что требует применения интеллектуальных средств преобразования результатов измерений и калибровки характеристики преобразования. Ниже будут рассмотрены основные принципы действия динамической калориметрической системы, особенности ее функции преобразования и специфические погрешности, а также возможные способы калибровки.

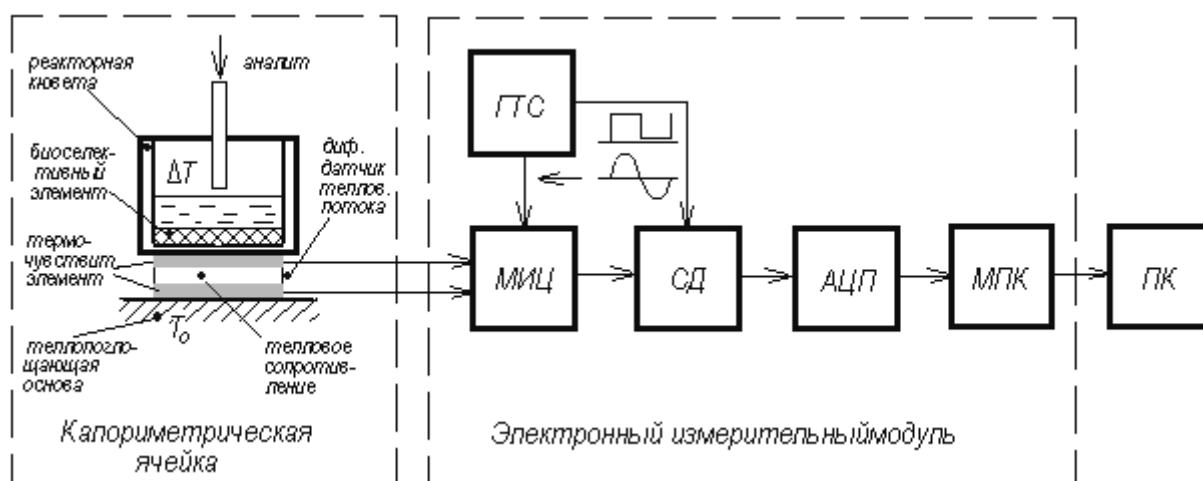


Рис. 1. Структура термобиосенсорной системы

Принцип работы и описание термобиосенсорной измерительной системы

В разработанной термобиосенсорной системе [2, 3] (рис. 1) преобразование теплового эффекта в электрический сигнал производится с помощью миниатюрного дифференциального датчика градиента температуры в виде двух термометров сопротивления, изготовленных с применением тонкопленочной технологии [1, 4]. Выходным параметром датчика является разница электрических сопротивлений двух чувствительных элементов. Эта разница определяется электронным измерительным модулем, который реализован на основе моста переменного тока (МИЦ), что обеспечивает очень высокую чувствительность и стабильность прибора. Для устранения влияния контактных потенциалов, дрейфов параметров электронных узлов измерительной цепи и ряда других помех, питание мостовой цепи производится переменным напряжением от генератора тестового сигнала (ГТС). На выходе мостовой цепи измерительный сигнал выпрямляется синхронным детек-

тором (СД), а потом преобразуется в цифровую форму аналого-цифровым преобразователем (АЦП). Далее результат преобразования обрабатывается с помощью микропроцессорного контроллера измерительного модуля (МПК) и передается в регистрирующее устройство, в качестве которого используется персональный компьютер, способный реализовывать интеллектуальные методы обработки полученных данных. Разрешающая способность при измерении температуры составляет $0,0001\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такая разрешающая способность позволяет регистрировать выделение приблизительно 1 мДж тепловой энергии в $0,1\text{ г}$ анализита. Калориметрическая ячейка представляет собой трехступенчатый пассивный термостат, в середине которого установлено реакторное устройство. Оно состоит из цилиндрической кюветы, в которую помещают анализирующий реагент и микрошприц с исследуемым веществом. Если температура в реакторе отличается от температуры теплопоглощающей основы ячейки, между ними возникает тепловой поток, основная часть которого, благодаря хорошей тепло-

изоляции реактора, концентрируется в узком теплопроводном канале, в котором установлен датчик теплового потока. Величина теплового потока пропорциональна разнице температур (ΔT) между дном реакторной кюветы и основой. Суммарная энергия теплового потока за время протекания биохимической реакции пропорциональна выделившейся энергии. Эта энергия распределяется в массивной основе и вызывает лишь небольшое приращение ее температуры. Поэтому, можно считать, что тепловой поток через переключку определяется тепловым потенциалом реактора (ΔT) и тепловым сопротивлением переключки. Тепловой поток создает разницу температур между чувствительными элементами дифференциального датчика. Близкое расположение термосенсоров в теплопроводящей переключке, обеспечивает крайне малое влияние на их разностный сигнал изменения внешних тепловых полей и других помех. Также взаимно компенсируется с высокой точностью влияние саморазогрева сенсоров. Температура массивного корпуса калориметра считается постоянной и равной температуре окружающей среды. За ходом процесса выравнивания теплового поля (его время 10–30 минут) можно судить по изменениям теплового потока, которые выводятся в графической форме на экран компьютера [5, 6].

Результаты испытаний

Для оценки метрологических возможностей калориметрического прибора был проведен комплекс его экспериментальных исследований по определению функции преобразования изменений температуры аналита в результате химической реакции.

Важное значение имеют исследования откликов системы на механическое воздействие и при смешивании взаимно-нейтральных компонентов, которые позволяют определить величину аддитивной составляющей погрешности измерения параметров процессов тепловыделения, которая связана с нарушением стабильности теплового поля в реакторной ячейке при смешивании жидких компонентов химической реакции. Временные диаграммы откликов на нажатие пустого шприца показаны на рис. 2. При этом отсутствует перемещение масс жидкостей и можно выделить составляющую отклика, связанную с механическим воздействием.

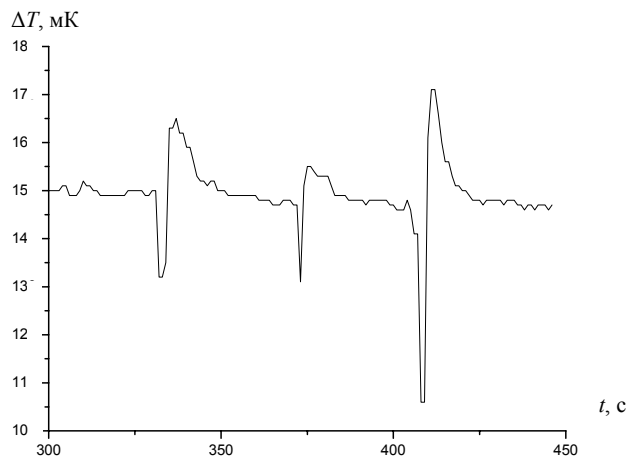


Рис. 2. Временные диаграммы откликов на нажатие пустого шприца

Из диаграмм видно, что само по себе механическое воздействие на шприц приводит лишь к возникновению помех во время смешивания (длительностью до 20 с), но не изменяет выходной сигнал датчика после их прекращения.

Далее определяли отклики на процесс смешивания нейтральных компонентов. Для экспериментов в кювету помещали от 100 до 200 мкл жидкости, а в микрошприц — от 10 до 20 мкл, затем шприц помещали в калориметр. После стабилизации теплового потока через дифференциальный датчик калориметра производилось смешивание компонентов нажатием на шток шприца. При этом отмечают кратковременные скачки отсчетов изменения температуры ΔT , связанные с воздействием на шток, длительность которых не превышает 5с. В результате смешивания компонентов, температура изменяется в пределах 1–3 мК, после чего происходит процесс выравнивания теплового поля в реакторной кювете.

О величине случайных изменений формы отклика можно судить по наложению временных диаграмм, которые приведены на рис. 3а (ΔT выражено в десятых долях милликельвина).

Анализ полученных диаграмм показывает, что изменения выходного сигнала датчика после смешивания компонентов имеют апериодический колебательный характер. При этом отклики, полученные в большом числе экспериментов и с разными образцами, калориметров имеют близкую характерную форму, представленную на рис.3б.

Характерными параметрами такого отклика являются: максимальные изменения температуры непосредственно после смешивания ком-

понентов реакции (A_1); момент его достижения (T_1); максимальный подъем температуры в процессе восстановления теплового баланса (A_2) и время его достижения (T_2); время полного восстановления стационарного теплового поля (T_3).

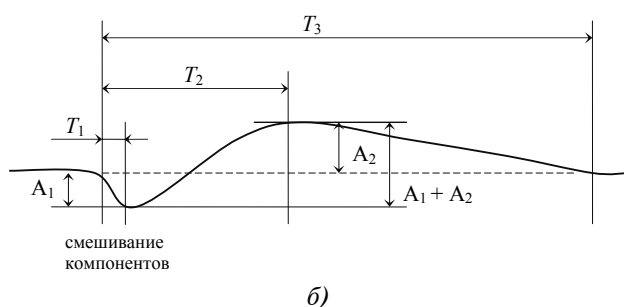
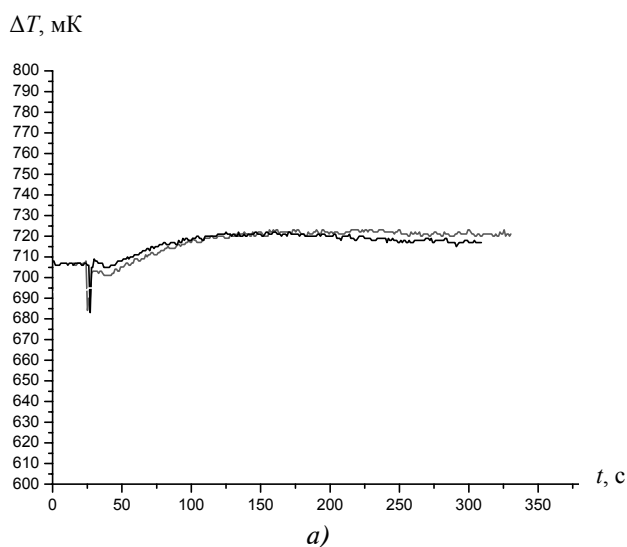


Рис. 3. *а* — Временные диаграммы откликов; *б* — Характерная форма откликов

Приведенный выше отклик является начальным, «нулевым» откликом системы, который соответствует нулевому значению энергии реакции. Если при смешивании компонентов происходит химическая реакция с выделением тепла, то параметр A отклика будет увеличиваться. В зависимости от длительности реакции, будет также изменяться время T_3 . Это означает, что приведенные «нулевые» отклики определяют аддитивную составляющую погрешности измерения энергии реакции. Следует отметить, что если параметры формы отклика, полученного в результате реальной реакции, будут выходить за рамки указанных изменений, это может быть связано с наличием помех или нарушений в проведении измерения и такие результаты не могут считаться достоверными.

В связи со сказанным, очень важно, чтобы алгоритмом работы прибора предусматривался контроль формы и параметров «нулевого» отклика перед началом измерений, а в последующем контроль формы информативных откликов и вычитание аддитивной погрешности. Для реализации таких возможностей калориметрическая система должна иметь функции распознавания образов и выделения информативных параметров из откликов сложной формы. Это предполагает достаточно высокие требования к «интеллектуальности» программно-аппаратного комплекса. Конечно, описанные интеллектуальные функции могут выполняться оператором «вручную», однако это ставит высокие требования к его квалификации и снижает производительность труда.

Измеренное значение энергии $W_{\text{изм}}$ реакции в калориметре (или энергии, выделенной ее электрическим эквивалентом) может быть определено как интеграл изменения теплового потока, прошедшего через датчик калориметра за время от начала выделен тепла до восстановления теплового равновесия в калориметре. Значение этого интеграла может быть вычислено как площадь под кривой изменения теплового потока. Если длительность реакции в калориметре существенно меньше постоянной времени рассеивания тепла из него, то энергия реакции может быть определена через максимальное изменение температуры в реакторе (пиковое значение теплового потока через датчик). Предполагается, что за время тепловыделения рассеивается только незначительная часть энергии реакции. В случае, когда длительности реакции значительно больше постоянной времени калориметра целесообразно измерять не энергию, а мощность реакции. Выбор оптимального режима обработки данных может осуществляться контроллером прибора за счет распознавания характера отклика в режиме реального времени.

Калибровка характеристики преобразования калориметрической системы может быть произведена с помощью эквивалента химической реакции — миниатюрного нагревателя, который помещается в реактор и питается калиброванным электрическим током в течении заданного промежутка времени. Использовался нагреватель с сопротивлением 1кОм, который питался током 1мА, 0,5 мА или 0,25мА. Для коротких реакций, измеренная тепловая энер-

гия, выделенная их электрического эквивалентом, соответствует максимальному значению приращения теплового потока через датчик калориметра при подаче на него в течении фиксированного времени калиброванной электрической мощности. Масса и теплоемкость жидкости в калориметре при этом также предполагаются фиксированными.

На рис. 4 приведены зависимости измеренной энергии $W_{изм}$ эквивалента реакции, полученные через максимальное приращение теплового потока, от энергии, подведенной к нагревателю. Регулирование подведенной энергии производилось изменением времени подачи тока.

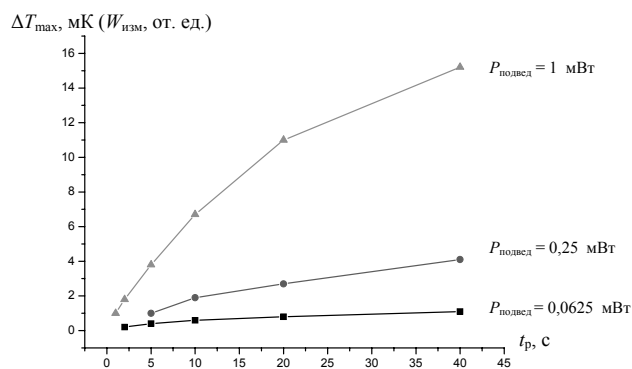


Рис. 4. Зависимости измеренной энергии эквивалента реакции от энергии, подведенной к нагревателю

На рис. 5 построены градуировочные зависимости измеренной энергии от мощности, подведенной к нагревателю для различных длительностей эквивалентов реакции.

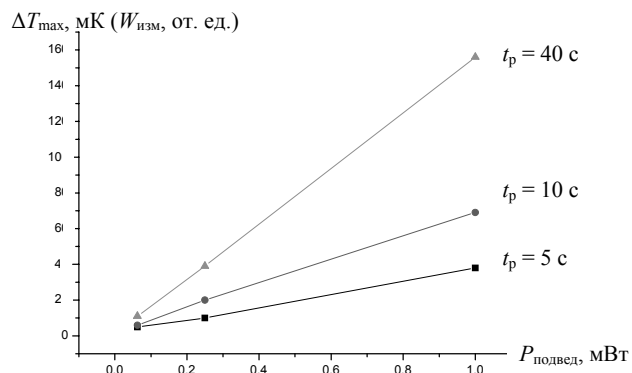


Рис. 5. Градуировочные зависимости измеренной энергии от мощности, подведенной к нагревателю для различных длительностей эквивалентов реакции

На рис. 6 построены зависимости измеренной энергии эквивалента реакции от энергии, подведенной к нагревателю с использованием интегрирования изменений теплового потока.

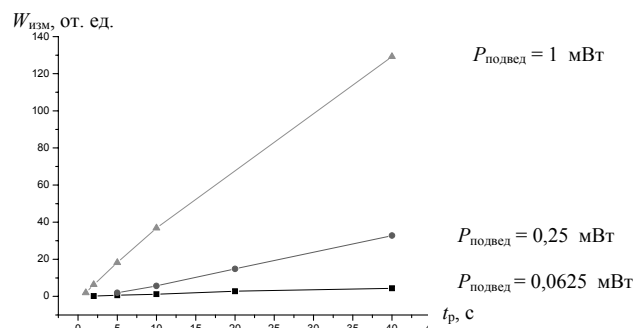


Рис. 6. Зависимости измеренной энергии эквивалента реакции от энергии, подведенной к нагревателю с использованием интегрирования изменений теплового потока

При больших длительностях действия нагревателя в реакторе калориметра устанавливается новое состояние теплового равновесия, при котором тепловой поток от нагревания (определяемый подведенной мощностью), равен приращению теплового потока, протекающего через датчик калориметра. Так как выходной сигнал калориметра пропорционален этому потоку, то указанное его приращение $\Delta T_{уст}$ характеризует мощность источника тепла в реакторе (рис. 7).

Выводы

Таким образом, результаты исследований показывают, что для разработанной калориметрической биосенсорной системы можно установить функциональную связь между концентрацией исследуемого аналита и информативными параметрами отклика системы для различных по времени протекания реакций, что позволяет использовать ее в практических целях. Указанная функциональная связь реализуется с помощью микроконтроллера с интеллектуальными функциями, что позволяет выполнить калибровку прибора и использовать его в практических целях.

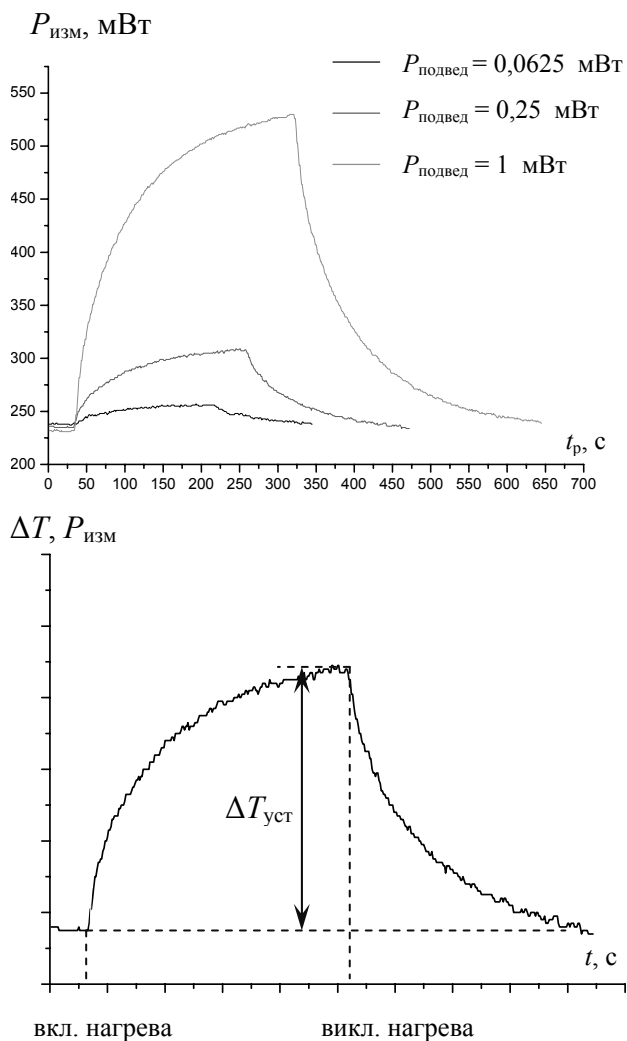


Рис. 7. Отклики при больших длительностях действия нагревателя

Литература

1. Стародуб Н. Ф., Мельник В. Г., Василенко А. Д., Шмырева А. Н. Биохимическая информационная система на термобиосенсорах // Электроника и связь. — 2003. — № 20. — С. 132–135.
2. Василенко А. Д., Стародуб М. Ф., Медведенко М. П., Мельник В. Г. Високочутливі термометричні системи для біомедичних та технологічних вимірювань // Технічна електродинаміка, Тематичний випуск «Проблеми сучасної електротехніки». Київ. — 2006. — Ч. 3, — С. 125–128.
3. Мельник В. Г. Построение высокочувствительных термоизмерительных систем на основе мостовых схем с дифференциальными импедансными сенсорами // Праці Інституту електродинаміки Національної академії наук України: Збірник наукових праць. — К.: ІЕД НАНУ, 2005. — № 2 (11). — С. 102–103.
4. Бевза О. В., Шмирьова О. М., Стародуб М. Ф. Термобіосенсори: особливості конструкції і функціонування та перспектива їх практичного використання // Український біохімічний журнал. — 2002. — Т. 74, № 2. — С. 10–20.
5. Василенко О. Д., Мельник В. Г., Міхаль О. О., Медведенко М. П., Стародуб М. Ф. Біосенсорні комплекси на основі імпедансометричних інформаційно-вимірювальних систем / Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій. — К.: Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, 2006. — С. 287–297.
6. Мельник В. Г., Василенко О. Д., Стародуб М. Ф., Медведенко М. П. Високочутливі термометричні системи для біомедичних та технологічних вимірювань // Технічна електродинаміка, Тематичний випуск: "Проблеми сучасної електротехніки", — 2006 р. — Ч. 3, Київ, — С. 125–128.