

CORRECTEUR ANALOGIQUE DONNANT LA FONCTION ENERGIE EMISE DANS UN MICROCALORIMETRE A CONDUCTION ADAPTE AUX MESURES BIOLOGIQUES

J.L. GAILLARD

Laboratoire d'Electrotechnique, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint Martin, 75141 Paris Cédex 03 (France)

(Reçu le 31 janvier 1985)

ABSTRACT

The least-squares method is applied to a thermal curve associated with the thermal emission of a power step, to compute two time constants.

Emitted and transmitted powers are linked by a second-order differential equation. The analogic resolution uses an integrodifferential form. We obtain the integral of the emitted power directly. For a power step, the introduced delay is about 7 s.

This method allows the kinetic of a reaction to be followed, especially for biological processes.

RESUME

La méthode des moindres carrés, appliquée à un thermogramme relatif à l'émission thermique d'un échelon de puissance, nous permet de déterminer deux constantes de temps.

Les puissances, émise et transmise, sont alors liées par une équation différentielle du second ordre. Elle est résolue de façon analogique sous forme integrodifférentielle et permet d'obtenir directement l'intégrale de la puissance émise.

Pour un échelon de puissance, le retard introduit est d'environ sept secondes.

Cette méthode permet de suivre la cinétique d'une réaction en temps réel, en particulier pour les processus biologiques.

INTRODUCTION

Dans un microcalorimètre à conduction, il n'est pas possible de connaître directement la puissance thermique instantanée émise par une source de chaleur de petites dimensions (réaction chimique ou biologique).

En effet, si l'on désigne par $p_s(t)$, la puissance émise à l'intérieur du calorimètre, la puissance mesurée au même instant par les capteurs est alors

$p(t)$. Elle représente la puissance instantanée transmise, après passage dans les différents milieux rencontrés, qui absorbent une partie de la puissance émise par la source. C'est le problème de l'inertie thermique.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous utilisons un microcalorimètre à conduction de marque Arion, type BCP. Celui-ci a subi de profondes modifications afin de le rendre apte à des mesures biologiques fines.

La résistance, dite de four, n'est pas utilisée. Le microcalorimètre est placé dans une enceinte cylindrique en cuivre, maintenue à température constante à l'aide d'un serpentin soudé sur cette enceinte.

La température de l'eau, circulant dans le serpentin, est régulée par un ultrathermostat extérieur. Du polyuréthane expansé est coulé entre l'enceinte cylindrique et le microcalorimètre. Ce dispositif assure la mise en température et la régulation des blocs de référence.

La régulation de la température est assurée à 5/100 de degré au niveau de l'ultrathermostat. En conséquence, la dérive de la ligne de base, en sortie du calorimètre, est de l'ordre de 1,5 μ W.

Dispositif de mélange

Celui-ci constitue l'originalité de notre montage. Le bloc supérieur du

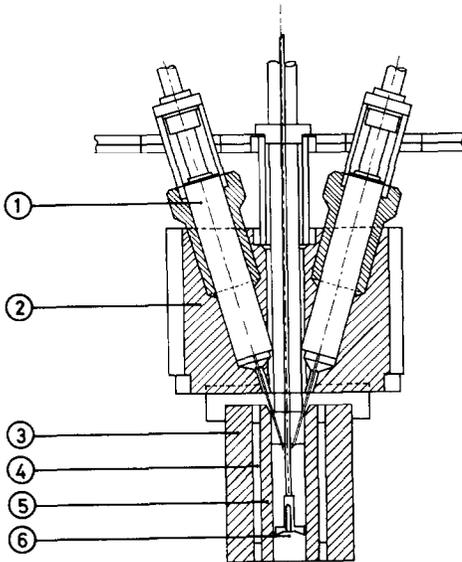


Fig. 1. Coupe du microcalorimètre Arion modifié. (1) Seringue, (2) nouveau bloc supérieur, (3) bloc de référence, (4) thermopile, (5) porte cellule, (6) cellule.

calorimètre a été modifié, comme l'indique la Fig. 1. Il permet l'introduction de deux seringues, à commande pas à pas, par cellule [1].

Les bouchons en téflon, qui obturent les cellules, ont été percés pour permettre le passage des aiguilles des seringues. Le système d'agitation subsiste. Chaque seringue a une capacité de 500 μl , un pas correspondant à une injection de 10 μl . Ce montage a permis de mettre en évidence certains processus biologiques [2].

ANALYSE THEORIQUE DE LA CINETIQUE

Pour un échelon de puissance, de valeur P_S , de la source de chaleur, nous savons [3] que la puissance transmise mesurée peut s'écrire

$$p(t) = kP_S + \sum_{i=1}^{\infty} (A_i e^{-t/T_i}) \text{ avec } T_i > T_{i+1}$$

Dans la pratique, trois exponentielles et donc trois constantes de temps (T_1, T_2, T_3) semblent suffisantes pour calculer $p(t)$ avec assez de précision. Nous avons alors

$$p(t) = kP_S + A_1 e^{-t/T_1+A_2} e^{-t/T_2+A_3} e^{-t/T_3} \quad (1)$$

Il faut cependant remarquer que cette représentation nécessite la détermination de six constantes, et qu'elle n'est valable que pour un échelon de puissance de la source de chaleur.

Equation différentielle reliant $p(t)$ à $P_s(t)$ à tout instant

Dans l'éqn. (1), les termes $x_1 = -1/T_1$, $x_2 = -1/T_2$, $x_3 = -1/T_3$ représentent les racines de l'équation caractéristique suivante

$$x^3 + s_1x^2 + s_2x + s_3 = 0 \quad (2)$$

avec $s_1 = -(x_1 + x_2 + x_3)$; $s_2 = x_1x_2 + x_2x_3 + x_3x_1$; $s_3 = -x_1x_2x_3$. L'équation caractéristique (2) peut donc s'écrire aussi

$$T_1T_2T_3x^3 + (T_1T_2 + T_2T_3 + T_3T_1)x^2 + (T_1 + T_2 + T_3)x + 1 = 0$$

L'équation différentielle que doit satisfaire $p(t)$, quelque soit la valeur instantanée de $p_s(t)$, est donc

$$\begin{aligned} T_1T_2T_3p'''(t) + (T_1T_2 + T_2T_3 + T_3T_1)p''(t) \\ + (T_1 + T_2 + T_3)p'(t) + p(t) = kp_s(t) \end{aligned} \quad (3)$$

connaissant $p(t)$ par la mesure, il semble alors facile d'obtenir ses dérivées. Mais auparavant, il faut déterminer les constantes de temps T_1, T_2 et T_3 .

Détermination des constantes de temps

Nous avons utilisé la méthode des moindres carrés pour la détermination de T_1 , T_2 et T_3 , qui représentent au mieux $p(t)$. Le calcul est effectué sur une calculatrice programmable, à partir d'un programme écrit en BASIC.

Les valeurs de $p(t)$ sont relevées à des intervalles de temps égaux, pour un échelon de puissance de la source de chaleur (dissipation thermique par effet Joule, dans un fluide non agité, simulant la source de chaleur).

Limites pratiques rencontrées

Ce procédé de calcul, à partir du régime transitoire de $p(t)$, ne nous a permis de déterminer uniquement que les deux plus grandes constantes de temps: $T_1 = 290$ s, $T_2 = 38$ s et T_3 reste inconnu. Cette limitation est due à l'imprécision des valeurs de mesures relevées pour $p(t)$, la valeur de T_3 étant petite devant T_1 et T_2 . Ne disposant pas d'appareil de mesure plus performant, nous sommes contraints de négliger T_3 .

L'équation différentielle reliant $p(t)$ à $p_s(t)$ devient alors

$$T_1 T_2 p''(t) + (T_1 + T_2) p'(t) + p(t) = k p_s(t) \quad (4)$$

CORRECTEUR ANALOGIQUE INTEGRO-DIFFERENTIEL

Principe

A partir de l'équation différentielle (4) à coefficients constants, il semble facile de réaliser un correcteur analogique au moyen de circuits à amplificateurs opérationnels, réalisant les dérivations, les amplifications et les sommations.

Il faut cependant tenir compte du bruit introduit par les circuits dérivateurs. Un circuit analogique dérivateur d'ordre un introduit une source de bruit en sortie tolérable; pour un circuit dérivateur d'ordre deux, celui-ci devient inacceptable et difficile à éliminer.

Il correspond à des fréquences très basses, et un filtrage efficace altère considérablement les performances dynamiques du correcteur. C'est pourquoi, nous nous sommes limités à des circuits dérivateurs d'ordre un.

L'intégration de l'équation différentielle (4), nous donne

$$T_1 T_2 p'(t) + (T_1 + T_2) p(t) + \int_0^t p(t) dt = k \int_0^t p_s(t) dt \quad (5)$$

avec $p'(0) = 0$ et $p(0) = 0$

Cette équation élimine $p''(t)$, et fait apparaître l'intégrale de $p(t)$ qui ne

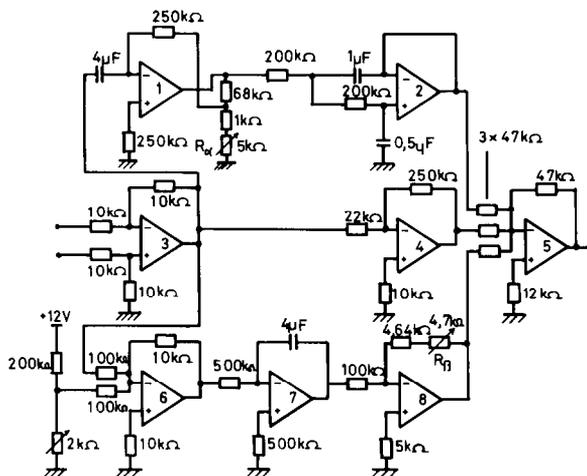


Fig. 2. Schéma du correcteur intégrodifférentiel.

donne pas de source de bruit. Pour éviter d'avoir des termes disproportionnés, nous écrivons l'éqn. (5) sous la forme

$$\alpha p'(t) + p(t) + \beta \int_0^t p(t) dt = k\beta \int_0^t p_s(t) dt \quad (6)$$

avec $\alpha = T_1 T_2 / (T_1 + T_2)$ et $\beta = 1 / (T_1 + T_2)$.

Schéma de l'ensemble du circuit correcteur

Il est donné par la Fig. 2. Les fonctions des circuits utilisés sont les suivantes: (1) dérivateur, amplificateur, inverseur; (2) filtre passe-bas du deuxième ordre (fréquence de coupure d'environ 1 Hz); (3) adaptateur d'impédance; (4) inverseur; (5) sommateur, inverseur; (6) régleur de zéro; (7) intégrateur, inverseur; (8) amplificateur, inverseur. Les amplificateurs utilisés sont tous du type 741.

Les résistances R_α et R_β (K Ω) sont ajustables pour des constantes de temps comprises entre les intervalles suivants: $200 < T_1 < 350$ s et $15 < T_2 < 80$ s, Avec $R_\alpha = 68 / (\alpha - 1,272) - 1$ et $R_\beta = 2 \times 10^3 \beta - 4,64$.

RESULTATS

Les conditions d'expérimentations sont les suivantes: volume d'eau, non agité, de 10 cm³ contenu dans la cellule laboratoire; température initiale de 34°C, résistance électrique bobinée en couronne (de même axe de révolution que la cellule), complètement immergée.

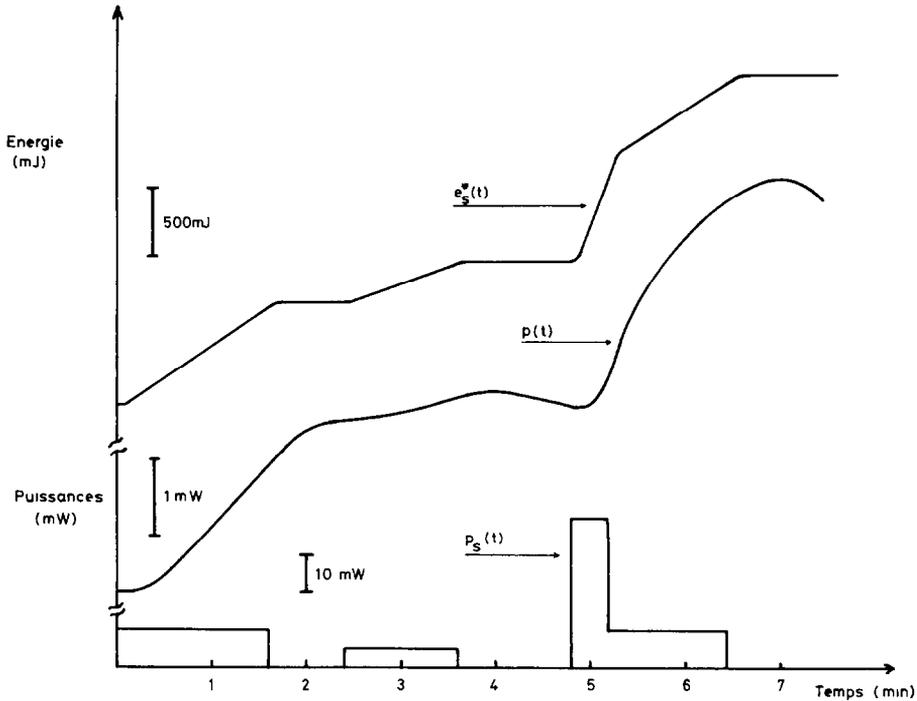


Fig. 3. Courbes donnant: $p_s(t)$, puissance émise par la source (simulée par effet Joule); $p(t)$, puissance transmise mesurée (thermogramme); $e_s^*(t) = k\beta \int_0^t p_s(t) dt$, intégrale de la puissance émise.

L'échelon de puissance est de l'ordre de 10 mW; la puissance transmise $p(t)$ est relevée toutes les minutes, à l'aide d'un appareil numérique déclenchable.

Les valeurs de T_1 et T_2 , calculées à l'aide du programme, déterminent R_α et R_β qui sont ajustées à l'aide d'un ohm-mètre à affichage numérique. La Fig. 3 résume les performances de notre appareil. La puissance de la source $p_s(t)$ est simulée par différents créneaux d'amplitude et de durée variable. La puissance transmise $p(t)$ est enregistrée simultanément, de même que l'intégrale de la puissance émise par la source, notée $e_s^*(t) = k\beta \int_0^t p_s(t) dt$. Elle représente le signal disponible à la sortie du correcteur. Il est à remarquer la parfaite linéarité de $e_s^*(t)$, lorsque $p_s(t)$ reste constante. Le retard apporté par ce correcteur est de 6 à 7 s. Néanmoins, il permet effectivement de suivre avec une bonne précision les variations de $p_s(t)$.

CONCLUSION

Ce correcteur analogique, d'un coût très réduit, après un réglage simple et rapide, permet de suivre, avec un retard acceptable, la cinétique des micro-

sources de chaleur, uniquement à partir de l'intégrale de la puissance émise.

Ce dispositif doit trouver tout son intérêt dans les expériences biologiques, où la connaissance de la cinétique de la réaction est nécessaire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.L. Gaillard, J.M. Turc, B. Wojtyniak, J.C. Faugieres et M. Lecrivain, Actes JCAT Genève, (1982) 172.
- 2 D. Riquier, J.L. Gaillard et J.M. Turc, FEBS Lett., 99 (1979) 203.
- 3 J.P. Dubes et H. Tachoire, Thermochem. Acta, 51 (1981) 239.