



LUND UNIVERSITY

Isoterm kalorimetri : en generell metod att studera beständighet

Wadsö, Lars

1999

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Wadsö, L. (1999). *Isoterm kalorimetri : en generell metod att studera beständighet*. (Rapport TVBM; Vol. 3086). Avd Byggnadsmaterial, Lunds tekniska högskola.

Total number of authors:

1

General rights

Unless other specific re-use rights are stated the following general rights apply:

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Read more about Creative commons licenses: <https://creativecommons.org/licenses/>

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

LUND UNIVERSITY

PO Box 117
221 00 Lund
+46 46-222 00 00



LUNDS TEKNISKA HÖGSKOLA
Lunds universitet

Avd Byggnadsmaterial

ISOTERM KALORIMETRI

En generell metod att studera beständighet

Lars Wadsö



LUNDS TEKNISKA HÖGSKOLA
Lunds universitet

Avd Byggnadsmaterial

ISOTERM KALORIMETRI

En generell metod att studera beständighet

Slutrapport till BFR (projektnummer 19950515)

Lars Wadsö

Isoterm kalorimetri – en generell metod att studera beständighet

Slutrapport till BFR (projektnummer 19950515)

Lars Wadsö, Byggnadsmaterial LTH

juli 1999

Sammanfattning

I denna rapport redovisas resultatet av ett treårsanslag från BFR för att studera byggnadsmaterials beständighet med isoterm kalorimetri. Med denna mätmetod mäter man värme och värmeutveckling vilket är ett mycket generellt sätt att studera processer eftersom de flesta fysikaliska, kemiska och biologiska processer ger ifrån sig värme. Isoterm kalorimetri används idag inom många områden, t.ex. läkemedelsforskning och explosivämneskontroll, för att studera stabilitet hos material. Inom detta BFR-projekt har vi huvudsakligen utvecklat metoder för att studera sorption av vattenånga på fasta material och metoder för att mäta mögel- och rötsvampars aktivitet.

Inledning

Denna slutrapport till BFR-projektet ”Mikrokalorimetriska studier av byggnadsmaterials beständighet” innehåller dels beskrivningar av de delprojekt som har genomförts inom projektet, dels allmänna tankar kring hur isoterm kalorimetri kan användas för att studera beständighet inom olika områden.

Isoterm kalorimetri är att mäta värme och värmeeffekt vid konstant temperatur. Detta är en mycket generell mätmetod eftersom i stort sett alla processer (fysikaliska, kemiska, biologiska) avger värme. Genom att mäta värmen som avges vid en process kan man studera processen.

Det finns olika typer av isoterma kalorimetrar. De mest känsliga kallas mikrokalorimetrar och de har en upplösning på under 1 μ W. Sådana instrument är relativt vanliga inom t.ex. läkemedelsindustrin. I en mikrokalorimeter används normalt prover på ca. 2 ml. Instrumenten är så känsliga att man utan problem kan följa värmeutvecklingen och metabolismen hos t.ex. en liten myra. Detta gör att det ofta är möjligt att studera även långsamma processer med mikrokalorimetri (Wadsö 1996). I detta projekt har vi använt mikrokalorimetrar på Fysikalisk Kemi 1 vid Lunds Universitet (f.d. Termokemi). Jag har även utvecklat en dubbel mikrokalorimeter i projektet.

För många applikationer räcker det med en upplösning på ca. 0.1 mW. Det finns dock relativt få kommersiella instrument av den typen. I projektet har jag därför utvecklat en sådan kalorimeter.

Isoterm kalorimetri och beständighet

Vi vill att material skall vara beständiga, dvs. de skall vara stabila och inte reagera eller falla sönder. Stabilitet och beständighet är besläktade ord. Många nedbrytningsprocesser är kemiska reaktioner, t.ex. korrosion och rötangrepp. Sett ur kalorimetrisk synpunkt har sådana nedbrytningsprocesser en reaktionsentalpi ΔH (J/g) som anger hur mycket värme som utvecklas när ett gram av materialet reagerar (bryts ned). Med en kalorimeter mäter vi värmeeffekten P (J/s). Reaktionshastigheten (nedbrytningshastigheten) q (g/s) kan då bestämmas som:

$$q = P / \Delta H \quad (1)$$

Tillvägagångssättet kan beskrivas med korrosion som exempel. Vi mäter 100 μW när vi har laddad kalorimetern med en stålbit i en fuktig miljö. I ett tabellverk finner vi att när järn övergår till järnoxid utvecklas ett visst antal J/g. Med hjälp av Ekv. 1 kan vi då räkna ut att ett visst antal μg stål rostar per sekund. Om vi känner stålbitens yta omvandlas detta lätt till t.ex. korrosionsdjup per år.

Det inledande exemplet är typiskt för isoterm kalorimetri. Det är en laboratoriemetod, med de begränsningar och möjligheter det innebär. De största begränsningen är att man inte kan mäta under helt realistiska förhållanden eftersom provet har en begränsad storlek och måste exponeras inne i kalorimetern. I vårt korrosionsexempel är det t.ex. svårt att utsätta provet för en helt naturlig exponering med sol, salt, regn osv. Den stora möjligheten med kalorimetri är dock att man mycket noggrant kan mäta nedbrytningshastigheten hos prov utsätta för väl bestämda exponeringar. Vi skulle t.ex. kunna välja att studera reaktionshastigheten som funktion av mängden salt på stålets yta eller som funktion av relativ fuktighet (eller kombinera båda exponeringarna (Paulsson, Svensson et al.)).

En stor fördel med isoterm kalorimetri i förhållande till många andra mätmetoder är att man med kalorimetri kan studera en process medan den sker. Med andra mätmetoder mäter man ofta skillnader mellan före och efter en exponering, men med en isoterm kalorimeter kan man följa en nedbrytningsprocess minut för minut. Genom att provet ligger skyddat i en ampull kan man styra vad provet utsätts för. Man kan t.ex. byta från kvävgasatmosfär till luft och inom några minuter se att hastigheten hos en process som behöver syre ökar. Ytterligare en fördel med kalorimetri är att det är en icke-destruktiv metod. Provet behöver inte tas isär, vare sig före eller efter mätningen eftersom värmets som man mäter leds genom alla material. Den enda begränsningen är att de flesta kalorimetrar är byggda för relativt små prov.

Ett generellt problem med kvantitativ isoterm kalorimetri är att finna reaktionsentalpier för de processer man studerar. Detta illustreras väl med korrosionsexemplet eftersom det finns en mängd olika järnoxider (FeO_2 , Fe_2O_3 ...) som skulle kunna bildas och dessa har olika ΔH -värden. Man kan dock vända detta problem till en möjlighet genom att komplettera kalorimetri med andra mätmetoder (kanske vägning före och efter i korrosionsexemplet) för att bestämma ΔH för den process man studerar och på så sätt få djupare kunskap om processen.

Användning av isoterm kalorimetri inom olika områden för att studera beständighet

Isoterm kalorimetri har knappast använts tidigare inom byggnadsmaterialområdet (Wadsö 1996). Nedan följer exempel på hur man har använt isoterm kalorimetri för att studera beständighet/stabilitet inom andra områden. De metoder som har utarbetats inom BFR-projekt beskrivs i det följande avsnittet.

Explosivämnen

Inom explosivämnesområdet har man alltmer börjat använda mikrokolorimetri för att studera långtidsstabiliteten hos explosivämnen och fasta bränslen (explosivämnen blandade med polymerer). Oftast gäller det militära applikationer, men även civila sprängämnen samt bränsle för civila bärraketer. Militären i olika länder har mycket stora lager ammunition, i vissa fall många tiotals år gamla explosivämnen, som man vill veta hur länge de går att lagra säkert. Ett explosivämne består oftast av själva explosivämnet och en inhibitor som tar hand om nedbrytningsprodukterna från självnedbrytningen av explosivämnet. Om dessa nedbrytningsprodukter (ofta nitrösa gaser) inte togs bort så skulle de kunna katalysera en fortsatt och accelererad nedbrytning som skulle kunna leda till en explosion. Problemet man har är att mängden inhibitor är ändlig och när den tar slut så blir ammunitionen farlig att lagra.

Nu vill man ju inte veta om ett ammunitionsparti är farligt just nu, utan man vill veta om det kommer att bli farligt under de närmaste tio eller tjugo årens lagring. Metoden att ta reda på det är att utföra den kalorimetriska mätningen vid betydligt högre temperatur än lagringstemperaturen (Hansson 1983; Svensson, Lagerqvist et al. 1983; Duswalt 1990). Normalt kör man mätningen vid 70-80°C och vid den temperaturen sker det som vid lagringstemperaturen tar tio år på bara några veckor. Går värmeutveckling inte upp under mättiden är partiet helt säkert. Går värmeutvecklingen upp, så gör den det med i karakteristiska steg och toppar som beskriver olika delprocesser.

Kalorimetri är en bekväm metod eftersom man bara behöver stoppa ner sitt prov och någon vecka senare komma och hämta resultatet. Konkurrerande metoder som HPLC kräver betydligt mer arbete och analys av resultaten. Ytterligare en stor fördel med kalorimetri är att man inte behöver ta isär ammunitionen, med allt vad innebär av risk för explosion och kontaminering av explosivämnet. Eftersom värme leds genom alla material så kan man stoppa mer en patron direkt i kalorimetern och för större artilleripjäser använder man helt enkelt större kalorimetrar.

Ett stort problem med accelererad provning är att veta att det sker samma processer vid den högre temperaturen som vid normaltemperaturen. Inom explosivämnesområdet är mängden olika ämnen relativt begränsat och för dessa har man gjort och håller fortfarande på att göra jämförande tester mellan prov vid olika temperaturer. De flesta av dessa visar att accelererad testning av explosivämnen ger riktiga resultat.

Kemikalier

Det tillverkas en mycket stor mängd olika kemikalier som lagras och transporteras runt i världen. Vissa är baskemikalier som framställs i stora mängder, medan andra är specialkemikalier som det ibland enbart görs något eller några gram av per år. För båda dessa grupper av kemikalier är det av stor vikt att veta hur stabila de är under olika betingelser. För de som tillverkas i stora mängder är det kanske främst risken för olyckor p.g.a.

självantändning som är av intresse, medan det för specialkemikalierna främst är den ekonomiska förlusten som nedbrytning av dyra substanser innebär.

Olyckor genom självantändning orsakas ofta av egenuppvärmning. Värmen som får temperaturen att stiga kommer då från materialet själv som, när det bryts ned, avger värme. Ett känt exempel är linolja som när det lämnas på en trasa kommer att oxidera under stark värmeutveckling som, under olyckliga omständigheter, kan leda till självantändning. Metoder att undvika denna typ av olyckor går ofta under namnen "hazardous evaluation" (Hofelich, Frurip et al. 1994) och olika typer av kalorimetri är en viktig del av dessa eftersom det handlar om värmeutveckling.

Ett exempel på användning av isoterm mikrokolorimetri vid stabilitetsbestämning av en baskemikalie är Unilevers mätningar på natriumperkarbonater. Perkarbonater ingår i tvättmedel som blekmedel. När de sönderfaller bildas starkt oxiderande väteperoxid (H_2O_2) som bryter ner ämnen som ger fläckar på textilier, t.ex. proteiner och fetter. I natriumperkarbonatet är väteperoxiden relativt löst bunden till natriumkarbonat så även ett natriumperkarbonat av hög kvalitet sönderfaller, dock relativt långsamt. Man räknar med att ett blekmedel i ett tvättmedel har en livslängd på något eller några år.

Unilever, som köper in stora mängder natriumperkarbonat från olika producenter, vill bara köpa stabila produkter och det enklaste sättet att undersöka stabiliteten är att mäta värmeutvecklingen från nedbrytningen i en mikrokolorimeter. Mätningen är enkel (Wadsö 1998): provet laddas och efter en timma kan man avläsa resultatet. Ett värde under 10 mW/kg är godkänt; värden över detta gränsvärde betyder att man har en icke stabil produkt.

Stabiliteten hos natriumperkarbonat är inte en enbart kemisk egenskap utan även beroende på fysikaliska faktorer som kristallinitet, kornstorlek, beläggningar, fukthalt etc. En mycket viktig faktor är även närvaron av vissa metalljoner, exempelvis koppar- och järnjoner, som mycket starkt katalyserar nedbrytningen. Detta är typiskt för fastfasreaktioner som ofta styrs av andra, mer komplicerade faktorer, än reaktioner i lösning.

Läkemedelsområdet

Inom läkemedelsområdet är det av stor vikt att veta att produkterna är stabila. Det finns en mängd olika processer i t.ex. en tablett som kan orsaka att dess egenskaper ändras:

- Fuktupptagning ger ändrade mekaniska egenskaper.
- Fuktupptagning eller fuktomlagring ger hydratbildning som ändrar de farmaceutiska egenskaperna hos tablett.
- Kristallisation ger ändrade farmaceutiska egenskaper.
- Oxidation och hydrolys bryter ner de aktiva ämnena.
- Fuktupptagning ändrar egenskaperna hos pulver (t.ex. i inhalatorer).
- Ljuskänsliga ämnen kan brytas ner om produkten förvaras i solljus.

Ett normalt läkemedel är en mycket komplicerad produkt. Förutom det aktiva ämnet finns det s.k. excipienter, ämnen som fyller ut, ger form och yta eller begränsar upplösningshastigheten hos det aktiva ämnet. Att få alla ämnen att fungera tillsammans är inte trivialt, särskilt inte när det är fukt känsliga ämnen inblandade

Som ett exempel tar vi morfintabletter, en starkt smärtstillande medicin. Det aktiva ämnet är ofta morfinsulfat. Detta ämne har tre olika former som innehåller olika mycket vatten: anhydrat (inget vatten), dihydrat (två vatten per morfinsulfatmolekyl) och pentahydrat (fem vatten). De olika hydraten kan ha olika upplösningshastighet så det gäller att veta vilket man har. Om man köper in dihydratet för att man vill ha det i tablett så gäller det att hålla relativa fuktigheten i produktionslokalen på rätt nivå för att inte morfinsulfatdihydratet skall torka och bli anhydrat eller ta upp fukt och bli pentahydrat.

De verkligt svåra stabilitetsproblemen kommer när man har blandat ihop en färdig tablett. Den måste givetvis förpackas så att den inte kan ta upp fukt (ogenomtränglig aluminiumfolie och torkmedel inuti locket i medicinburkar är två sätt). Ett annat svårare problem är dock att excipienterna kan ta med sig fukt in i tablett. När tablett lagras kommer fukten att omlagras, utjämnas så att den relativa fuktigheten blir densamma i hela tablett. I vissa fall kan detta ta lång tid.

Det finns också möjligheter att även mer komplicerade processer sker. Till exempel så kan laktos (en vanlig excipient) innehålla en del fukt. Detta fukt är dock bundet och borde normalt inte ha någon tendens att lämna laktoset om omgivningen i tablett har samma relativa fuktighet som laktoset. Ofta är dock laktos en blandning av kristallin och amorf laktos och den amorfa laktosen kristalliserar vid ca 45% relativ fuktighet. När den kristalliserar kastar den ut en del vatten som det amorfa laktoset hade absorberat, men som inte får plats i kristallin laktos. Man kan då få en situation där en tablett är i jämvikt med ett RF under 45%, tar upp lite fukt så att laktoset kristalliserar och kastar ut vatten som tas upp av den aktiva komponenten så att denna byter hydratform och egenskaper.

Som beskrivits ovan så handlar en hel del omkring läkemedelsstabilitet om fukt och det finns ett antal mikrokolorimetriska metoder som används för att studera detta (Buckton 1995):

- Sorptionsisotermer och sorptionsentalpier (jmf. vår metod beskriven nedan).
- Ampullmetod för att studera laktoskristallisation och mängden amorf laktos (Byström 1990; Buckton 1995).

Dessutom används isoterm mikrokolorimetri till att studera reaktionshastighet i fast och flytande fas. Kalorimetri är en bra metod att studera reaktioner i fasta material. Sådana processer har oftast mycket mer komplicerad kinetik än "normala" reaktioner i flytande fas.

Livsmedelsområdet

Inom livsmedelsområdet är stabilitet ofta den viktigaste egenskapen en viss produkt kan ha. En stabil produkt kan transporteras och lagras länge utan att dess smak och utseende ändras. Bland de viktigaste metoderna att bedöma ett livsmedels "sista förbrukningsdag" är mikrobiologiska tester och smakpaneler. Isoterm kalorimetri har inte använts i någon större utsträckning i livsmedelssammanhang. Nedan kommer dock några intressanta framtida möjligheter att nämnas.

Normalt vill man inte ha några bakterier eller andra mikroorganismer i mat. Ett prov från en produkt odlas på agarplattor med olika inhibitorer. På en platta trivs bara mögelsvampar, på en annan bara mjölksyrabakterier etc. Genom att räkna kolonierna på plattorna får man reda på hur många mikroorganismer det fanns i livsmedlet. Eftersom mikroorganismer ger ifrån sig

värme när de växer borde man även kunna använda isoterm kalorimetri till att uppskatta antalet mikroorganismer eller aktiviteten hos dessa. Det finns några få studier som visar på lovande resultat (Nunomura, Ki-Sook et al. 1986; Iversen, Wilhelmsen et al. 1989; Almqvist, Dunås et al. 1991). På livsmedelsteknik LTH har man använt olika typer av isoterma kalorimetrar vid studier av mikrobiologisk tillväxt i morotsjös (Freuler 1998).

Ett intressant applikationsområde för isoterm kalorimetri är att mäta värmeutvecklingen från hela förpackningar. En helt stabil produkt borde inte ge ifrån sig någon värme och värmeutveckling kan tolkas som oönskad nedbrytning genom korrosion, mikrobiologisk aktivitet, oxidation etc. "Konservburkskalorimetrar" har presenterats, men inte kommit till användning praktiskt.

Precis som för läkemedel är torra livsmedel känsliga för fukt. För produkter som corn flakes och knäckebröd är det främst konsistensen som försämras vid fuktupptagning, men för mer sammansatta produkter som bakverk och färdiglagad mat kan transport av fukt och andra ämnen vara ett större problem. Sorptionsstudier har därför utförts på många livsmedel.

Frö och spannmål

Frö och spannmål är viktiga produkter för mänskligheten. Det finns knappast något livsmedel vars produktion inte kan sägas ha startat med ett frö. Även t.ex. kött- och mjölkproduktion är ju beroende av mat för djuren. Lagring av frön har varit ett forskningsområde under långa tider och man har ju länge vetat att om frön lagras torrt så kan de hålla sig länge. Under 1900-talet har man även lärt sig att låga temperaturer, i vissa fall nära absoluta nollpunkten, också förlänger lagringstiden.

Det finns två huvudsakliga skäl till att lagra frö och spannmål, dels enstaka eller några få år för att man inte kan skörda och äta (eller så) vid samma årstid eller samma år, och dels för att lagra genetiskt material under längre tider. Precis som med kemikalier, som diskuterades ovan, så finns det basfröer (t.ex. spannmål och oljeväxter) och specialfröer (t.ex. trädgårdsväxter). De senare kan vara framtagna under många tiotals års avelsarbete och betinga mycket stora värden även om det inte handlar om så stora mängder.

När ett frö torkar så avsätts det en sockerart, trehalos, i dess celler. Detta socker fungerar ungefär som vattnet gör i det färska fröet: det hjälper till att hålla uppe strukturen. Andra celler, t.ex. djurceller, har normalt inte denna funktion, utan de kollapsar irreversibelt om de torkar.

En nedbrytningsprocess som sker i torra fröer är oxidation av t.ex. lipiderna i cellväggsmembranen, en process som sägs gå långsammast vid en viss optimal fukthalt och med högre hastighet vid både högre och lägre fuktighet. Även DNA-kedjorna kan skadas när ett frö lagras och det är troligtvis en orsak till att gammalt frö ofta ger fler missbildade plantor. I levande celler sker normalt en kontinuerlig reparation av det genetiska materialet, men detta kan inte ske i torkat frö. Detta kan vara en orsak till att man lär fukta upp vissa frö korta perioder under långlagring. När frönas fukthalt höjs kan reparationsmekanismerna börja fungera. Möjligt är också att det bildas ämnen som oskadliggör fria radikaler.

Isoterm kalorimetri har inte tidigare använts för att studera nedbrytningsprocesser i fröer, men ett inledande experiment gav intressanta resultat (Wadsö 1997).

Polymerer

Polymerer innehåller ofta olika typer av stabilisatorer för att de skall få godtagbar livslängd. Mest kända är kanske UV-absorbenter som skyddar plaster mot att brytas ned av ljus, men av ännu större praktiskt intresse är de stabilisatorer som förhindrar oxidation av polymerer. Nyligen har ett arbeten presenterats som visar att mikrokolorimetri kan användas för att studera polymerstabilitet (Forsström, Svensson et al. ; Forsström 1999).

Sammanfattning av arbetet inom BFR-projektet

Inom projektet har arbete bedrivits inom fyra olika delprojekt.

Sorptionsmikrokolorimetri

Den tillsammans med temperatur viktigaste faktorn som styr nedbrytningshastighet hos många material är fuktillståndet. Korrosion, biologisk nedbrytning, karbonatisering är exempel på processer vars hastighet är starkt beroende på hur mycket fukt materialet har. Inom byggnadsmaterialforskningen har därför fuktforskningen varit viktig. Detsamma gäller vid forskning kring textilier, läkemedel, livsmedel och papper.

Inom det hygroskopiska området (bindningen av luftfuktighet) beskrivs jämviktsrelationen mellan luftens fuktillstånd och ett materials fuktillstånd med en sorptionsisoterm. Dessa är uppmätta för de flesta byggmaterial och används vid t.ex. datorberäkningar av fuktvandring. För en djupare förståelse av hur fukten binds till ett material kan man också mäta sorptionsvärmern (sorptionsentalpin). Detta är dock ovanligt eftersom det är en svår mätning.

Inom projektet har Lars Wadsö tillsammans med Ingemar Wadsö och Natalia Markova (båda vid Fysikalisk Kemi 1 vid Lunds universitet, f.d. Termokemi) utvecklat ett helt nytt kalorimetriskt mätinstrument som samtidigt mäter sorptionsisotermen och sorptionsentalpin hos ett materialprov. Mättekniken bygger på att vi mäter värmeeffekten både när vatten avdunstar från en vattenbehållare och när det binds till ett material. Instrumentet är beskrivet i två artiklar (Wadsö and Wadsö 1996; Wadsö and Wadsö 1997) och ett antal rapporter (Wadsö 1997; Wadsö 1997; Wadsö 1997; Wadsö 1998).

För att testa instrumentet och intressera andra för mättekniken har vi använt det för att mäta fuktegenskaper hos olika typer av material:

- cementpasta: resultaten visade på en än så länge oförklarad delprocess inom området 60-80% RF (Lindmark, Markova et al.).
- bomull (cellulosa): resultaten stämde väl med litteraturvärden (bomull är ett av de ur sorptionssynpunkt mer utforskade materialen). (Wadsö and Wadsö 1996)
- morfinsulfat: detta ämne visade sig vara ett mycket lämpligt material att testa korrektionsalgoritmer för sorptionsinstrument på (förutom att det är mycket giftigt) eftersom det har två väldefinierade hydrationssteg och dessutom tar upp fukt mycket snabbt (Markova and Wadsö 1999).

- rena fosfolipider (typ cellväggsmembran): resultaten av dessa mätningar visade på transitioner (konformationsändringar) vid vissa fuktnivåer för vissa fosfolipider (pågående arbete).

Vårt sorptionsinstrument har väckt en hel del uppmärksamhet. När vi presenterar det på konferenser får vi ofta frågan från t.ex. folk från läkemedelsindustrin om instrumentet finns tillgängligt kommersiellt. Det finns det inte ännu, men vi har intresserat Thermometric AB (Järfälla) för tekniken och baserat vår senaste model av instrumentet på deras mikrokolorimeterkonstruktioner. De planerar att börja sälja instrumentet år 2000.

Sorptionsområdet är ett typiskt område där man arbetar med liknande problem inom olika områden. Tyvärr talar man ofta olika språk och har inga traditioner att gå över gränserna för att få ny kunskap. Min erfarenhet är att det finns inget så bra sätt att lära sig något nytt som att besöka någon inom något helt annat område. Detta delprojekt har varit ett utmärkt tillfälle för mig att gå över gränserna. Resultatet är mycket inspirerande; t.ex. så kunde vi med hjälp av morfinsulfatsmätningarna testa att vårt instrument fungerar på ett sätt som inte hade varit möjligt om vi hade hållit oss till byggnadsmaterialområdet. Byggnadsmaterialvetenskapen har nytta av det, men byggnadsmaterialområdet är för litet för vi skulle kunnat utveckla instrumentet bara inom det.

Rötsvampars aktivitet

Rötsvampar är ett stort problem i framförallt vissa typer av äldre bebyggelse, t.ex. i skånska tegelhus som inte så sällan angrips av den äkta hussvampen. De metoder som finns för att studera tillväxten av rötsvamp är mycket arbetskrävande eftersom man måste exponera en stor mängd provkroppar under olika förhållanden under långa tider. Rapportförfattaren och Jonny Bjurman har utvecklat en mikrokolorimetrisk teknik för att mäta rötsvampars aktivitet under olika förhållanden. Tekniken är relativt enkel och lämpar sig särskilt bra för att undersöka hur rötsvampar tål olika typer av exponeringar.

Precis som allt annat levande (växter, djur, människor) så utvecklar svampar värme när de lever. Denna värme kommer från nedbrytningen av den föda som organismerna lever på (ämnesomsättningen). De biologiska processerna är effektiva och tar hand om så mycket energi som möjligt för att bygga upp organismen eller för att den skall kunna röra sig. Termodynamikens lagar är dock sådana att all den kemiska energin som finns i födan inte kan bli nyttigt arbete utan en del måste förloras som värme. Det är denna värme man mäter när man studerar biologiska processer med en kalorimeter (Wadsö and Bjurman 1996).

En typ av exponering som är av intresse vad gäller rötsvampar är höga temperaturer. En rötsvamp i t.ex. en panelbräda mot söder utsätts för mycket höga temperaturvariationer under ett sommardygn och det finns troligtvis enbart vissa svampar som tål detta. En annat fall är då man vill avdöda rötsvampar genom att höja temperaturen i en hel angripen byggnadsdel. Denna metod används bl.a. i Tyskland mot den äkta hussvampen, men det finns många osäkerheter vad gäller hur effektiv metoden är under olika förhållanden.

I detta delprojekt har vi huvudsakligen gjort följande studier av rötsvampar:

- Mätt återhämtningen efter exponering för höga temperaturer, låga temperaturer, syrebrist och uttorkning för rötsvampen *Gloephyllum sepiarium* på trä (Xie, Bjurman et al. 1997).
- Mätt aktiviteten hos sex olika rötsvampar som funktion av temperaturen (Bjurman and Wadsö in press).
- Tillsammans med Bioteknik LTH testat metoden på en rötsvamp som skall användas för att bryta ner giftiga ämnen i mark (Wadsö and Andersson 1998).

Mögelsvampars aktivitet

Ett annat delprojekt, som till viss del liknar det ovanstående, har varit att utveckla en mikrokolorimetrisk metod för att följa mögelsvampars aktivitet under olika förhållanden. Den i detta sammanhanget mest väsentliga skillnaden mellan mögel- och rötsvampar är att de trivs under olika fuktbetaingelser. Medan rötsvampar i stort sett enbart växer när det finns tillgång till fritt vatten, så klarar sig mögelsvampar ner till 70% relativ fuktighet då all fukt i trä är bunden. Mögelsvamparnas tillväxt styrs till stor del av fukttillståndet och det är därför nödvändigt att noggrant kunna kontrollera den relativa fuktigheten om man skall studera mögelsvampars aktivitet (Wadsö and Bjurman 1996).

Precis som för rötsvampar så utvecklar mögelsvampar värme när de växer. Denna värme kan mätas med en mikrokolorimeter och användas som ett mått på svampens aktivitet och tillväxt. Lars Wadsö och Jonny Bjurman har utvecklat en metod som går ut på att ett prov med mögelsvampar som växer på ett substrat får en väl bestämd relativ fuktighet i en särskilt utvecklad sorptionsutrustning. De förs sedan över till en mikrokolorimeter där svampens aktivitet kan bestämmas. Efter det går de igen tillbaka till sorptionsutrustningen för att få en ny relativ fuktighet etc. Under hela denna mätprocess hålls provet i en stålampull som är skyddad från omgivningens påverkan genom sterilfilter.

I detta projekt har vi gjort följande delprojekt:

- Utvecklat mätmetoden; särskilt en metod att beräkna hur lång tid ett prov måste exponeras för att ha kunna anses ha nått en ny RF-nivå (Wadsö 1997).
- Gjort inledande mätningar med *Penicillium*-mögel på bröd (Markova and Wadsö 1998) och trä (Wadsö 1997).

Utveckling av enkel isoterm kalorimeter

Det finns flera avancerade isoterma mikrokolorimetrar på marknaden idag. Vad gäller enklare kalorimetrar är det dock inte så mycket att välja på. Sådana instrument skulle kunna användas såväl i undervisning som för att studera processer som ger ifrån sig mycket värme. Mikrokolorimetrar är främst utvecklade för läkemedelsindustrin där man arbetar med mycket dyra substanser och därför vill kunna göra mätningar på så små mängder som möjligt. Dessa instrument är nu standardinstrument och finns på många större lab. Detta har fått till följd att man använder dessa mikrokolorimetrar även för mätningar där det hade gått lika bra med betydligt enklare instrument.

Inom detta BFR-projekt har Lars Wadsö utvecklat en serie (S1 (Wadsö 1998; Wadsö 1998), S6 (Wadsö 1998), SX, SX20) enkla kalorimetrar som redan har kommit till användning för ett flertal olika mätningar:

- LW testade de första S1-kalorimetrarna med olika typer av mätningar genom att mäta värmeutvecklingen från en gräskompost, jästsvampar, härdande epoxilim, cementhydratation, vattenabsorption i lera etc. (Wadsö 1998).
- Grace Construction Products (Boston, USA) köpte 12 SX-kalorimetrar från Byggnadsmaterial LTH för att mäta cementhydratation.
- I ett examensarbete vid Lantbruksteknik SLU (Ulltuna) användes en sexkanalig S6-kalorimeter för att studera mältning av korn. Ytterligare ett examensarbete inom samma område pågår.
- Tre doktorander på Oorganisk Kemi 2 vid LTH använder en sexkanalig SX-kalorimeter för att studera reaktionerna mellan vatten och gips, cement respektive bruk.
- En doktorand vid Livsmedelsteknik LTH använder en åttakanalig SX20-kalorimeter för att studera mikrobiologisk tillväxt i morotsjös.

De utvecklade kalorimetertyperna har fungerat så bra att Thermometric AB (Järfälla) planerar att tillverka och sälja SX20-kalorimetern under slutet av 1999. Denna kalorimeter utvecklades ur SX-kalorimetern men gjordes mera produktionsvänlig och med mått så att den skulle passa in i Thermometrics sortiment.

Utveckling av ny metod att kalibrera mikrokalorimetrar

När man kalibrerar mikrokalorimetrar brukar man göra det elektriskt genom att leda en känd ström genom ett känt motstånd som befinner sig nere i kalorimetern. Detta är en beprövad metod som dock i vissa fall kan ge problem, bl.a. om man inte har fast monterade värmare så kommer tilledningstrådarna att leda bort en del värme.

En enkel, men allt mindre populär kalibreringsmetod är att använda radioaktiva preparat. Dessa har den stora fördelen att sönderfallet, och därmed också värmeutvecklingen från dem, är så gott som konstant under långa tider. Särskilt för stabilitetsmätningar där man mäter relativt konstanta värmeeffekter under långa tider så var dessa radioaktiva kalibreringsampuller bekväma.

Vi har utvecklat en helt ny sorts kalibreringsampull som bygger på en liknande princip som vår sorptionskalorimeter: vatten avdunstar från en kammare och diffunderar till en annan kammare där det absorberas av ett torkmedel. Vi har provat vår kalibreringsampull med gott resultat med följande tre par ämnen:

vatten	svavelsyra (ett torkmedel)
vatten	mättad saltlösning
vatten	kopparsulfatmonohydrat

Kalibreringsmetoden har presenterats vid två konferenser och väckte särskilt intresse hos de som arbetar med stabilitetsmätningar på explosivämnen. Vitaly Kocherbitov, en gästforskare vid Fysikalisk Kemi 1 (Lunds universitet), och LW håller på att skriva ett paper om metoden.

Referenser.

Almqvist, S. O., L. K. Dunås, et al. (1991). Microcalorimetry: a useful tool for solving shelf life problems in the food industry. Thermometric AB.

Bjurman, J. and L. Wadsö (in press). "Microcalorimetric measurements of metabolic activity of six decay fungi on spruce wood as a function of temperature." Mycologia.

Buckton, G. (1995). "Applications of isothermal microcalorimetry in the pharmaceutical sciences." Thermochim. Acta **248**: 117-129.

Byström, K. (1990). Microcalorimetric testing of physical stability of drugs in the solid state. Thermometric.

Duswalt, A. (1990). Stability predictions for the autocatalytic decomposition of nitrocellulose in toluene. Thermometric.

Forsström, D. (1999). Novel techniques for characterisation of the oxidative stability of polyamides. Dept. Polymer Technology. Stockholm, Sweden, Royal Institute of Technology.

Forsström, D., L. G. Svensson, et al. "Thermo-oxidative stability of polyamide 6 films. Part III - Isothermal microcalorimetry." Polymer Deg Stab.

Freuler, S. (1998). A study on the separation phenomena in carrot juice. Faculty of Agriculture and Food Science. Zurich, Switzerland, ETH Zurich.

Hansson, J. (1983). Testing propellants by calorimetry. LKB.

Hofelich, T. C., D. J. Frurip, et al. (1994). "The determination of compatibility via thermal analysis and mathematical modeling." Proc. Safety Progress **13**(4): 227-233.

Iversen, E., E. Wilhelmsen, et al. (1989). "Calorimetric examination of cut fresh pineapple metabolism." J. Food Sci. **54**(5): 1246-1249.

Lindmark, S., N. Markova, et al. in the process of being written.

Markova, N. and L. Wadsö (1998). "A microcalorimetric method of studying mould activity as a function of water activity." Int Biodeterioration Biopreservation **42**: 25-28.

Markova, N. and L. Wadsö (1999). "Sorption on morphine sulphate." J. Thermal Anal. Calorim.

Nunomura, K., K. Ki-Sook, et al. (1986). "Calorimetric studies of microbial activities in relation to water content of food." J. Gen. Appl. Microbiol. **32**: 361-365.

Paulsson, L. E., L. G. Svensson, et al. Microcalorimetric methods for corrosion rate measurements. Thermometric.

Svensson, L. G., P. E. Lagerqvist, et al. (1983). Ampoule microcalorimetry for stability and compatibility testing of explosives and materials. LKB.

Wadsö, I. and L. Wadsö (1996). "A new method for determination of vapour sorption isotherms using a twin double microcalorimeter." Thermochim. Acta **271**: 179-187.

Wadsö, I. and L. Wadsö (1997). "A second generation twin double microcalorimeter for measurements of sorption isotherms, heats of sorption and sorption kinetics." J. Thermal Anal.

Wadsö, L. (1996). Studies of the degradation of building materials by isothermal microcalorimetry. Durability of Building Materials and Components 7, Stockholm, Sweden, E&FN Spon.

Wadsö, L. (1997). Error analysis of the SORP4 sorption microcalorimeter, Div. of Building Materials, Lund University, Sweden.

Wadsö, L. (1997). Initial corrections for the SORP4 sorption microcalorimeter, Div. of Building Materials, Lund University, Sweden.

Wadsö, L. (1997). A model of heat flows in the SORP6 sorption microcalorimeter. Lund, Building Materials, Lund University.

Wadsö, L. (1997). A preliminary microcalorimetric study on seed deterioration as a function of storage conditions. Lund, Building Materials, Lund University.

Wadsö, L. (1997). "Principles of a microcalorimetric technique for the study of mould activity as a function of relative humidity." J. Thermal Anal. **49**: 1053-1060.

Wadsö, L. (1998). The activity gradient in a sample in the sorption microcalorimeter SORP4. Part 1: Two models for the activity difference over the sample. Lund, Building Materials, Lund University.

Wadsö, L. (1998). Design and properties of the S6 calorimeter. Lund, Building Materials, Lund University: 6.

Wadsö, L. (1998). Eight experiments with the S1 calorimeter. Lund, Building Materials, Lund University: 6.

Wadsö, L. (1998). An example of a microcalorimetric solid state compatibility test. Lund, Building Materials, Lund University.

Wadsö, L. (1998). The S1 calorimeter; a simple isothermal heat conduction calorimeter. Lund, Building Materials, Lund University: 6.

Wadsö, L. and E. Andersson (1998). Microcalorimetric measurements of the activity of a white-rot fungus growing on wood. Lund, Building Materials, Lund University.

Wadsö, L. and J. Bjurman (1996). Microcalorimetry as a tool for studies of fungal degradation of wood. Wood-Paint-Moisture, Stockholm, Trätek, Stockholm.

Xie, Y., J. Bjurman, et al. (1997). "Microcalorimetric characterization of the recovery of a brown-rot fungus after exposures to high and low temperature, oxygen depletion, and drying." Holzforschung **51**: 201-206.