

MODELO PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS DE CALORÍMETROS DIFERENCIALES DE BARRIDO (DSC) PARA MUESTRAS DE ALTA PUREZA

E. Méndez Lango y A. Guardado
Centro Nacional de Metrología (CENAM)
Apdo. Postal 1-100 Centro. Querétaro, Qro. MEXICO.
emendez@cenam.mx, jguardad@cenam.mx: fax: +52 (4) 215 3904

Resumen: En la reproducción de la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90) se realizan experimentos de equilibrio entre fases (sólido – líquido) de sustancias puras. Durante la caracterización de los puntos fijos se obtienen sus curvas de fusión las cuales dan cierta información sobre la calidad de la muestra empleada. Para el tratamiento de datos de las curvas de fusión se han desarrollado dos modelos: el compuesto y el pseudoternario. Los parámetros ajustables son el punto de fusión de la sustancia pura y la concentración de los componentes de la impureza en la muestra. Estos modelos son adecuados si la impureza residual en la muestra está compuesta por más de una especie. En este trabajo, aplicamos el modelo pseudoternario a un conjunto de curvas de fusión obtenidas en un calorímetro diferencial de barrido (DSC). El ajuste obtenido de esas curvas resultó ser mucho mejor que el obtenido con el modelo $1/F$ o de segregación total, donde F es la fracción fundida de la muestra.

INTRODUCCIÓN

La determinación de la pureza de una muestra a través de un DSC utiliza como modelo básico el propuesto por van't Hoff [1]. Este modelo sólo es aplicable si la impureza en la muestra es insoluble en la fase (o fracción) sólida. Para la descripción se emplea la fracción (F) de cantidad de sustancia ("fracción molar") en la muestra en estado líquido (b_l) definida por

$$F = \frac{b_l}{b_s + b_l} \quad (1)$$

donde b_s es la fracción de cantidad de sustancia en estado sólido.

En el procedimiento estandarizado de la referencia 1 el modelo de van't Hoff ha sido modificado vía la introducción de un cambio ad hoc de la variable F para corregir la curvatura residual de una curva de fusión (T vs. $1/F$). La corrección se realiza por aproximaciones sucesivas prueba - error. Si bien se logra obtener de esa manera una línea recta no existe, al momento, una justificación para ese procedimiento. Ahora bien, es un hecho que la mayoría de los resultados experimentales con DSC presentan tal curvatura y nosotros nos preguntamos si su origen es de carácter fisicoquímico en lugar de atribuirlo a un "error instrumental" [1].

Además del modelo de van't Hoff se han desarrollado otros modelos para aproximar las muestras a soluciones pseudobinarias. Estos modelos se

describirán brevemente para proporcionar un cuadro más amplio en donde se desarrollaron los modelos compuestos y pseudoternario.

MODELOS DE DESCRIPCIÓN DE CURVAS DE FUSIÓN

Primero trataremos el caso de muestras binarias con la suposición de que en el diagrama temperatura contra concentración (T vs x) no existe un punto eutéctico. En la fusión de la muestra, el modelo que describe el perfil de la curva puede ser obtenido a partir de una hipótesis de cómo se distribuye la impureza en las fases líquida y sólida.

Sean x_s y x_l las fracciones de cantidad de sustancia de la impureza en las fases sólida y líquida respectivamente y sea k el coeficiente de distribución definido por

$$k = \frac{x_s}{x_l} \quad (2)$$

Supondremos que k es constante durante el experimento de fusión. Se puede demostrar que si $k < 1$ la muestra tiene un intervalo de fusión por debajo de la temperatura de fusión de la sustancia pura (T_0) y que si $k > 1$ entonces su intervalo de fusión está por arriba de T_0 [2].

A medida que la fusión se realiza, la concentración de la impureza en cada fase (x_s y x_l) cambia como función de F .

El Modelo Termodinámico

Si para todo valor de F la muestra alcanza el equilibrio termodinámico (i.e. no hay gradiente térmico ni químico), entonces el modelo que se obtiene [2] es

$$T(F) = T_0 - \frac{x_0}{A} \frac{1}{\frac{k}{k-1} + F} \quad (3)$$

donde x_0 es la fracción de cantidad de sustancia en la muestra y A es la constante crioscópica definida por

$$A = \frac{\Delta_{fus} H_m}{RT_0^2} \quad (4)$$

donde $\Delta_{fus} H_m$ es la entalpía de fusión y R es la constante de los gases. Este modelo fue propuesto por van't Hoff [3] a fines del siglo XIX y desarrollado y aplicado por Mastrangelo [4] en 1955.

El Modelo de Segregación Total

En el modelo de segregación total se supone el rechazo total de la impureza en la fase sólida: toda la impureza permanece en la fase líquida. Este modelo es un caso especial del anterior: la segregación total de la impureza implica que x_s es cero y, por lo tanto k también es cero y, de la ec. 3, se obtiene

$$T(F) = T_0 - \frac{x_0}{A} \frac{1}{F} \quad (5)$$

El modelo de la ec. 5 es conocido como $1/F$ y comúnmente usado en el tratamiento de datos en la determinación de pureza por DSC. También es referida, en los textos básicos de fisicoquímica, como "la depresión del punto de fusión", en el estudio de las propiedades coligativas de las soluciones [5,6].

Modelo de Gradiente de Composición en la Fracción Sólida

Este modelo, presentado por Gulliver [7], supone a) en todo tiempo la fase líquida alcanza el equilibrio químico y b) la existencia de un gradiente de concentración en la fase sólida. Este gradiente se forma durante la solidificación de la muestra. Su expresión es

$$T(F) = T_0 + \frac{x_0}{A} (k-1)F^{(k-1)} \quad (6)$$

Al igual que el modelo termodinámico, el modelo $1/F$ se puede obtener de la ec. 6 si se toma el valor cero para k .

Breve Análisis de los Modelos Presentados

La mayoría de las soluciones al solidificarse presentan soluciones sólidas, es decir, el caso de insolubilidad total es prácticamente inexistente. Es de llamar la atención que es precisamente la capacidad de la impureza de formar soluciones sólidas la que impide la obtención de sustancias puras en la práctica. Este hecho pone de manifiesto que el modelo $1/F$ o de segregación total es prácticamente inaplicable sin la comisión de un error sistemático.

La hipótesis de equilibrio químico, en experimentos de equilibrio entre fases, es prácticamente inalcanzable debido a los muy largos tiempos de relajación del gradiente de concentración en la fase sólida. De donde el modelo termodinámico tampoco tiene aplicación práctica. Lo más que se puede lograr es el equilibrio térmico. En consecuencia, nosotros afirmamos que de los modelos presentados el que mejor describe un experimento de "equilibrio entre fases" es el de gradiente en la fracción sólida [2].

Por otro lado, no existe una razón válida para suponer que la impureza está compuesta por especies que en su conjunto sólo tengan el efecto de abatir o elevar el punto de fusión de la sustancia pura. Es decir, existen unas impurezas, con $k > 1$ y otras con $k < 1$ y si el análisis de datos de la fusión se hace con cualquiera de los modelos presentados arriba entonces se trabaja sobre la hipótesis de que la muestra es una solución pseudobinaria. Pero la hipótesis no está debidamente sustentada. Es conveniente entonces tener un modelo que describa el efecto de la impureza cuando esta está compuesta por más de una especie.

MODELOS COMPUESTO Y PSEUDOTERNARIO

El modelo compuesto es una generalización del modelo del gradiente en la fracción sólida [2]. En él se empleó la ley de distribución de Nernst y las siguientes consideraciones:

- la impureza está compuesta por n especies;
- cada especie tiene un efecto sobre la temperatura de fusión de la solución binaria ("sustancia pura" – especie);
- no existe interacción entre las diferentes especies y, por supuesto,
- no se presenta ningún punto eutéctico "sustancia pura" – especie componente de la impureza.

El modelo entonces está representado por

$$T(F) = T_0 + \frac{1}{A} \sum_{i=1}^n x_i (k_i - 1) F^{(k_i - 1)} \quad (7)$$

donde n es el número de especies que forman la impureza.

Para la aplicación del modelo se requiere conocer la concentración de cada especie x_i así como su coeficiente de distribución k_i . Vía análisis químico se pueden conocer las n especies y por experimentos complementarios los valores de k_i [2]. Así, los parámetros ajustables a los datos experimentales son T_0 y las x_i .

El modelo compuesto puede ser aproximado si, en lugar de considerar n , se consideran solamente dos especies: Una que abate el punto de fusión ($k_{(-)}$) de la sustancia pura y la otra que lo eleva ($k_{(+)}$).

$$T = T_0 + \frac{1}{A} [x_{(+)}(k_{(+)} - 1)F^{(k_{(+)} - 1)} + x_{(-)}(k_{(-)} - 1)F^{(k_{(-)} - 1)}] \quad (8)$$

El modelo pseudoternario lo hemos aplicado a curvas de fusión obtenidas por calorimetría adiabática y por el método de fusión continua.

APLICACIÓN DEL MODELO PSEUDOTERNARIO

Calorimetría Adiabática

En la figura 1 se muestran los puntos experimentales para obtener la curva de fusión de una muestra de argón. Los experimentos se realizaron en un calorímetro adiabático [2, 7]. Cada conjunto de símbolos representa una corrida diferente. La incertidumbre estimada de los puntos experimentales es del orden de 0,05 mK. La curva interpolada corresponde al modelo pseudoternario.

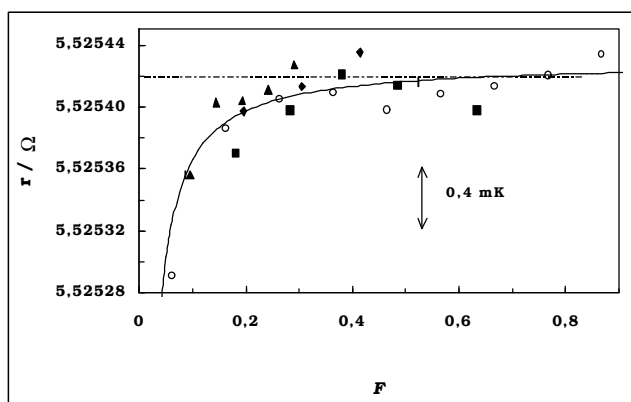


Figura 1. Curva de fusión de Ar. La temperatura aparente (r/Ω) fue medida con un termómetro de

resistencia eléctrica de platino con sensibilidad de 0,11 Ω/K . La línea continua fue ajustada a los datos experimentales con el modelo pseudoternario; la línea a trazos indica el valor estimado de T_0 .

Método de Fusión Continua

El método más común de obtener curvas de fusión en la reproducción de los puntos fijos (de alta temperatura) de la EIT-90 es por fusión continua. En este caso la muestra, contenida en una celda se coloca en un horno que su temperatura de control está por arriba (1 a 2 K) del punto de fusión de la sustancia.

En la fig. 2 se muestra una curva de fusión de una muestra de indio. Los puntos se extrajeron de la curva experimental y se comparan con la línea interpolada obtenida con el modelo pseudoternario. El informe del análisis químico indica un total de impureza de 0,5 ppm (fracción masa). De la aplicación del modelo pseudoternario nosotros obtuvimos 3 ppm (fracción de cantidad de sustancia).

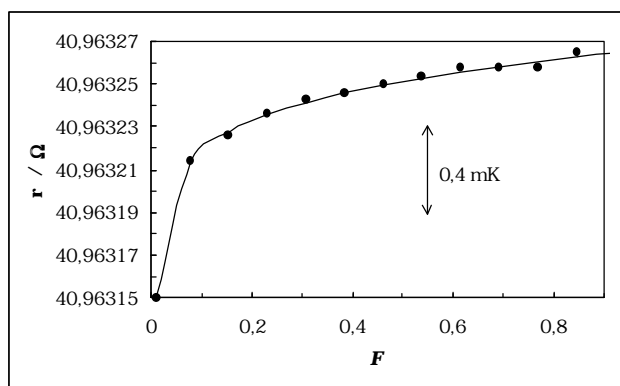


Figura 2. Curva de fusión de In. La curva se obtuvo por el método de la fusión continua. La temperatura aparente (r/Ω) fue medida con un termómetro de resistencia de platino con sensibilidad 0,097 Ω/K . La curva interpolada fue ajustada con el modelo pseudoternario.

APLICACIÓN A DATOS DE DSC

En un calorímetro diferencial de barrido (DSC) se realizan experimentos de fusión continua. La fracción líquida F se estima proporcional a la fracción de energía transferida a la muestra respecto a la entalpía de fusión.

Para la obtención de los datos experimentales que presentaremos, se trabajó con dos muestras de In, de diferentes proveedores (TA y Aldrich). Las muestras fueron encapsuladas en aluminio y se obtuvieron sus curvas de fusión en un DSC (TA

Instruments, DSC2920). Se emplearon razones de calentamiento de 0,1 K/min, 0,2 K/min y 0,4 K/min. Los resultados de la estimación de pureza vía el método de la referencia 1 se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Muestras de In. En las dos últimas columnas se presentan las purzas declaradas y las medidas con DSC y el método de la referencia 1.

| muestra | m/mg | pureza | |
|-------------------|-------|-------------------------|--------------------------|
| | | declarada (fracc. masa) | DSC (fracc. cant. sust.) |
| Aldrich (12802PG) | 2,393 | 99,999 % | 100,00 |
| TA | 2,443 | - | 100,00 |

En la fig. 3 presentamos una curva de fusión obtenida para la muestra TA. La curva a trazos fue ajustada con el modelo 1/F en cambio, la línea continua fue ajustada con el modelo pseudoternario. Como se observa el modelo 1/F no se ajusta al comportamiento de los datos experimentales y el modelo pseudoternario ajusta de tal modo que los residuales del ajuste (valor calculado - valor experimental) son menores que la incertidumbre experimental.

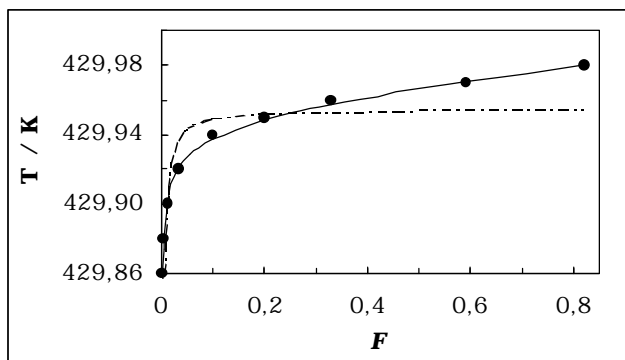


Figura 3. Curva de fusión de la muestra TA de In. Los puntos fueron obtenidos de la curva de fusión obtenida con un DSC. Los ajustes fueron obtenidos con el modelo 1/F (línea a trazos) y con el modelo pseudoternario (línea continua).

Para la muestra de Aldrich se obtuvieron dos curvas de fusión con razón de calentamiento 0,2 K/min (Curvas A en fig. 4), otras cuatro curvas con razón de calentamiento de 0,1 K/min (curvas B) y otras 4 con razón de calentamiento 0,4 K/min (curvas C). En la fig. 4 presentamos las curvas obtenidas.

Tratamiento de Datos y Resultados

Los 5 parámetros del modelo pseudoternario fueron ajustados para cada curva con la condición de que los coeficientes de distribución ($k_{(-)}$ y $k_{(+)}$) sean iguales en todas las curvas. De esta manera, los parámetros T_0 , $x_{(-)}$ y $x_{(+)}$ "caracterizan" cada una de las 10 curvas

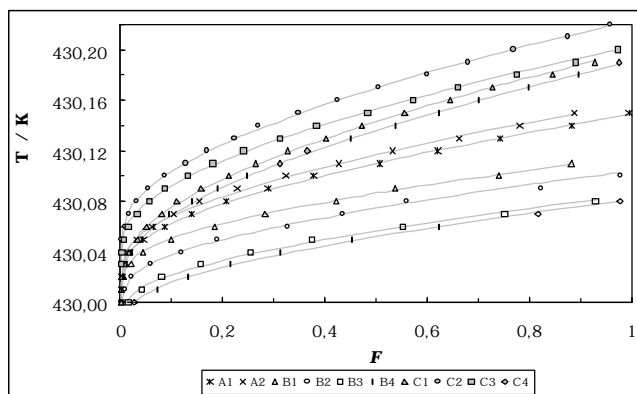


Figura 4. Curvas de fusión de la muestra Aldrich obtenidas en el DSC. Las razones de calentamiento empleadas fueron 0,2 K/min, 0,1 K/min y 0,4 K/min (curva A, B y C respectivamente)

Se encontró que los valores obtenidos para T_0 y $x_{(-)}$ concordaban. Los valores obtenidos para $k_{(-)}$, $k_{(+)}$, T_0 , y $x_{(-)}$ se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros obtenidos para las 10 curvas que aparecen en la fig. 4. La desviación estándar de T_0 y $x_{(-)}$ es de los datos experimentales (no de la media).

| Parámetro | valor | Des. Est. |
|-----------|----------|-----------|
| $k_{(-)}$ | 0,37 | - |
| $k_{(+)}$ | 1,6 | - |
| T_0 | 430.03°C | 0.02°C |
| $x_{(-)}$ | 2.1 ppm | 0.3 ppm |

Observamos que el parámetro $x_{(+)}$ depende de la razón de calentamiento: cada grupo de curvas (A, B y C) tiene un valor característico de $x_{(+)}$. En la fig. 5 se muestran los puntos experimentales. A los puntos obtenidos de $x_{(+)}$ como función de la razón de calentamiento se les ajustó una recta. El valor de la ordenada al origen es la estimación de ese parámetro cuando el error sistemático, inducido por el diseño del DSC, es corregido. En este caso obtuvimos que su valor es $(2,2 \pm 0,2)$ ppm (fracción de cantidad de sustancia).

DISCUSIÓN

El corrimiento sistemático de las curvas de fusión obtenidas en el DSC indica un error sistemático relacionado con la razón de calentamiento. En el caso límite si la razón de calentamiento tiende a cero, entonces la muestra, junto con el resto del sistema (cápsula, soporte, termopar, etc.), alcanzaría el equilibrio térmico.

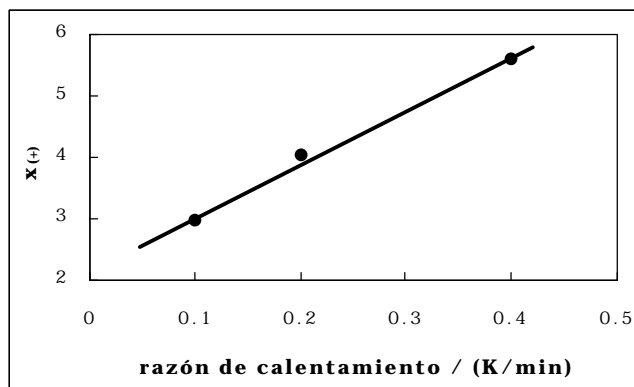


Figura 5. Valor del parámetro $x_{(+)}$ como función de la razón de calentamiento. La línea recta fue interpolada vía mínimos cuadrados.

Nosotros nos hemos aproximado a esa situación ideal vía la extrapolación de tres valores de razón de calentamiento a la razón cero. El resultado para la concentración de impureza tipo $x_{(+)}$ es del mismo orden (casi igual) al obtenido para la concentración del tipo $x_{(-)}$.

El contenido total de impureza en la muestra resultó ser del orden de 4 ppm (fracción de cantidad de sustancia) que concuerda con el valor declarado por el proveedor de la muestra (99,999 por ciento pura o 10 ppm fracción masa de impurezas).

Este método discrimina entre dos tipos de impurezas, es decir, trata a la muestra como una solución pseudoternaria.

En el ejemplo presentado se encontró que la estimación en la concentración de impureza tuvo una dispersión menor a 1ppm (fracción de cantidad de sustancia). Estimamos que la incertidumbre asociada a la aplicación del modelo es del mismo orden.

La resolución nominal del DSC con la que se hicieron los experimentos es de $\pm 0,01$ por ciento. La causa de que estos instrumentos operen con baja resolución es tratamiento estándar de los datos experimentales

(en particular el procedimiento prueba – error sin respaldo teórico). Al emplear el modelo pseudoternario, se tienen las ventajas de:

1. Se trabaja con un modelo fundamentado en la fisicoquímica de las soluciones y
2. En el tratamiento de los datos experimentales, la capacidad instalada del DSC mejora su resolución en 100 tantos.

REFERENCIAS

- [1] ASTM Standards. Designation : E 928-96, 1997. USA.
- [2] Méndez Lango, E. Tesis Doctoral. La temperatura del equilibrio entre las fases sólida y líquida de las sustancias puras reales. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2000. México.
- [3] Lewis, G. y N. M. Randall. Thermodynamics. McGraw Hill, 1961. Estados Unidos de Norteamérica.
- [4] Mastrangelo, S. V. R. y R. W. Dornte. J. Am. Chem. Soc. **77**, pp 6200-6201, 1955. Estados Unidos de Norteamérica.
- [5] Maron, S. H y C. F. Prutton. Fundamentos de Fisicoquímica. Cap. 9 Propiedades coligativas de las soluciones pp 319-350. Limusa, 1968. México.
- [6] Moore, W. J. Fisicoquímica Básica. Cap. 9 Soluciones: ideal y diluida pp 175-199. Prentice-Hall Hispanoamericana, 1986. México.
- [7] Méndez Lango, E. y J. Ancsin. Proceedings of the 7th International Symposium on Temperature and thermal measurements in Industry and Science, 84-88, 1999. Delft, Países Bajos.