

DESIGN AND CONSTRUCTION OF A SINGLE THERMAL ANALYSER FOR ORGANIC MATERIALS ANALYSIS.

F. VALCARCE CODES

Instituto Nacional de Toxicología. Dpto. Madrid

RESUMEN

Se ha diseñado y construido un aparato para el análisis térmico de materiales orgánicos, que basa su funcionamiento en la detección de los cambios de fase y/o cristalización de los mismos cuando se someten a una rampa de temperatura, que puede variar entre 300K y 700K aproximadamente y que cubre las temperaturas de fusión y deshidratación de ese tipo de compuestos (1).

El equipo funciona midiendo las diferencias de temperatura entre dos posiciones, muestra y referencia, de una placa porta-muestras que conduce el calor desde dos bloques calefactores que entregan idénticas cantidades de calor a dichas posiciones. (Figura-1)

Cuando la temperatura de ambas posiciones aumenta uniformemente no existe diferencia entre ambas, pero cuando el material de la posición de muestra sufre un cambio de fase necesita absorber una cantidad de calor adicional sin cambiar su temperatura y esto se detecta como un pico en la línea de registro de la diferencia entre ambas temperaturas.

Los procesos de cambio de las temperaturas en el sistema y los flujos de calor en el mismo se pueden analizar con la analogía de un circuito eléctrico equivalente que también se puede ver en dicha Figura-1.

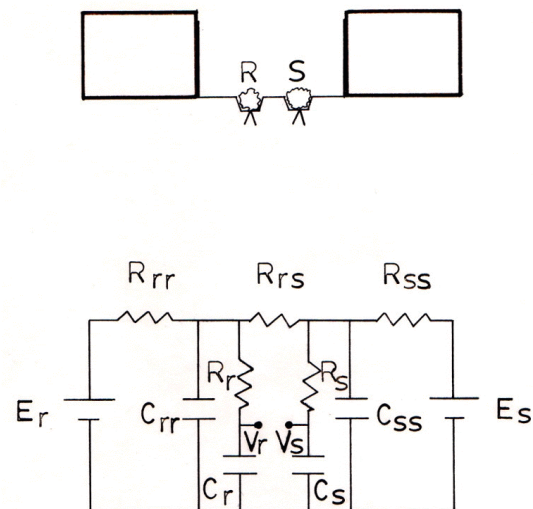


Figura-1

Al alcanzarse rápidamente altas temperaturas en el proceso de calentamiento de las muestras, ello no sería posible si el sistema no estuviera bien aislado del medio ambiente exterior o tuviera una alta inercia térmica y por eso el bloque calefactor y sus elementos de medida, los termopares, deben ir incluidos en un horno de pequeño tamaño y buen aislamiento como el que se muestra en la Figura-2, en la que se puede ver el despiece del mismo y los distintos componentes con la situación de los elementos de sujeción y los termopares de medida de las temperaturas en las posiciones de muestra, referencia y elemento calefactor.

1 : 1

OVEN EXPLODED VIEW.

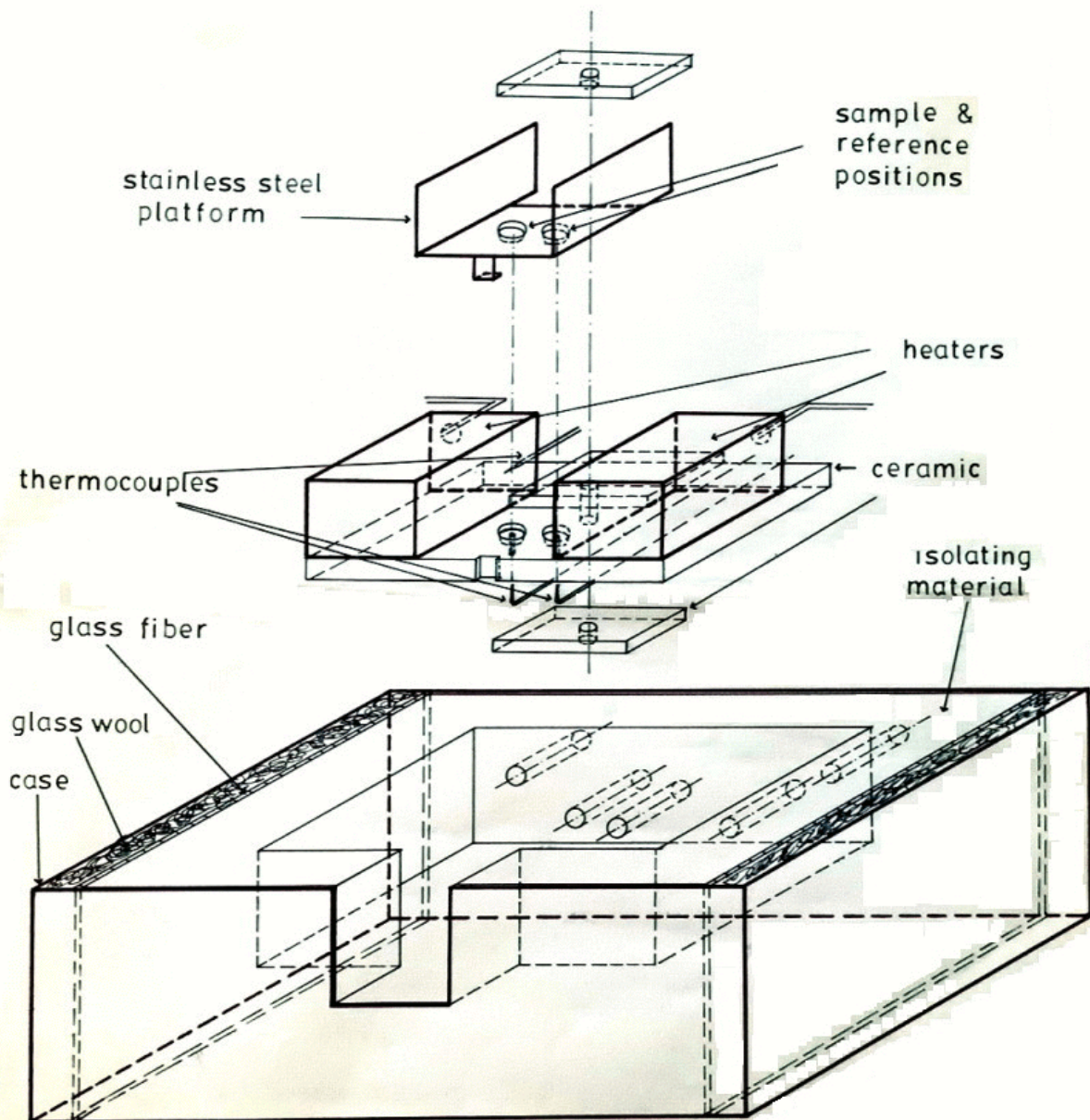


Figura-2

El horno se completa con una tapa provista de una gruesa capa de material aislante, que ajusta perfectamente sobre el horno y dispone de una puerta abatible para facilitar la introducción de muestras en las posiciones de muestra y referencia de la placa. El material aislante utilizado en el horno es cemento alveolar que tiene suficiente resistencia térmica y capacidad portante para esta aplicación dentro del rango de temperaturas mencionado y los termopares utilizados son de hierro-constantán.

Los flujos de calor, las rampas de temperatura y la medida de las diferencias de temperatura entre muestra y referencia se controlan con un módulo de electrónica, cuyo esquema de bloques se muestra en la figura-3, y que consta básicamente de un teclado hexadecimal para introducción de los valores inicial y final de la rampa, el paso a estado isoterma o standby al final de la misma y los displays para visualizar dichos valores, un conversor digital-analógico acoplado a un contador binario de 10 bits que produce a su salida un voltaje que marca la temperatura de control, tres termómetros asignados a la medida de las temperaturas de muestra, referencia y calefactor, un comparador de las temperaturas de control y referencia, que controla la salida de señal a un oscilador de anchura de pulsos variable, que a su vez controla la salida de potencia mediante acoplamiento óptico a una etapa de potencia que entrega pulsos de potencia a los calefactores del horno.

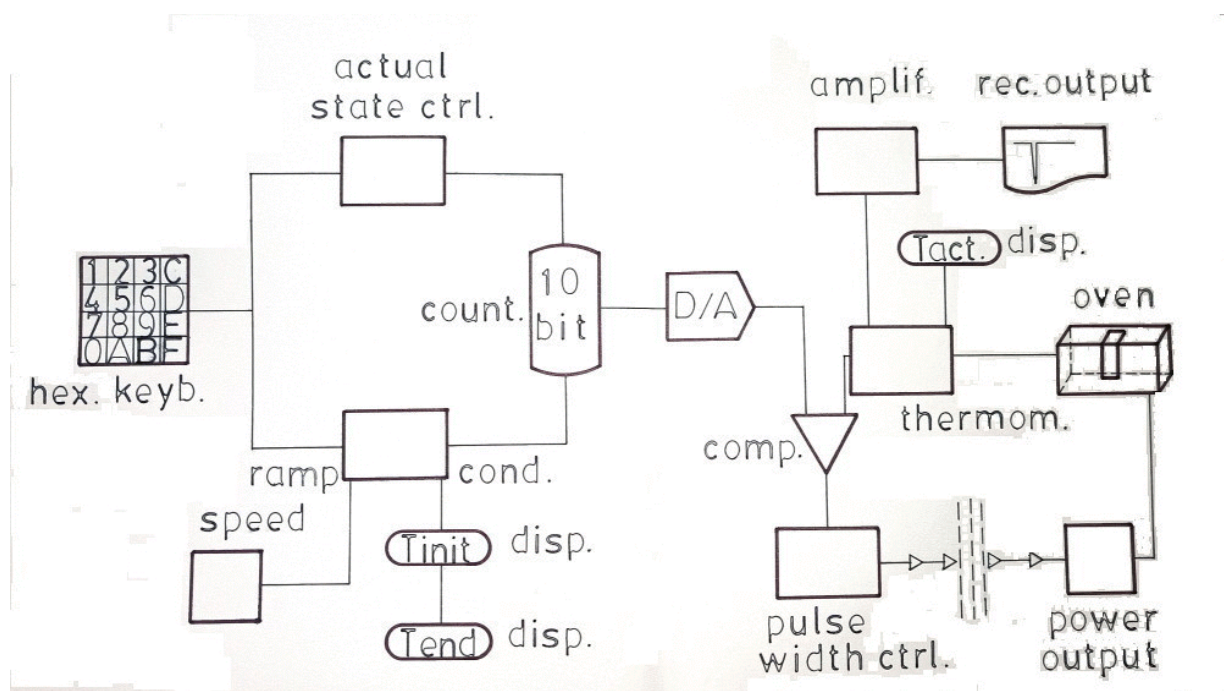


Figura-3

Las diferencias de temperatura entre muestra y referencia se acondicionan mediante un amplificador de instrumentación que obtiene a su salida una señal analógica para llevar a un registrador que puede obtener un registro en papel continuo de la misma.

Los valores de las temperaturas de control, de muestra y de referencia se pueden leer en otro display en el que se puede seleccionar cada una de ellas mediante un conmutador digital.

También se puede seleccionar, con otro conmutador digital, el valor de la velocidad de la rampa de temperaturas entre 3 valores posibles; 1 k/min, 5 k/min y 10 k/min.

La introducción de los datos y el control de las rampas de temperatura se lleva a cabo con un circuito digital dedicado a esta aplicación concreta y diseñado con puertas nand TTL, contadores digitales y conversores de códigos BCD a 7 segmentos.

El resultado del conjunto, una vez montado, se puede ver en la Figura-4.

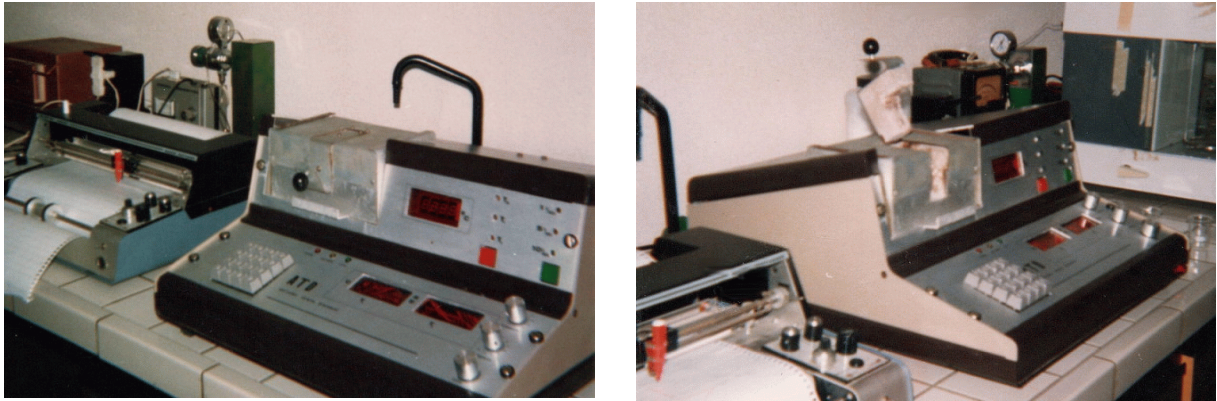


Figura-4

En la Figura-5 se puede ver el registro de la fusión de una pequeña cantidad de 10 mg de ácido benzoico, compuesto que se suele utilizar habitualmente para calibración de puntos de fusión dada la exactitud y reproducibilidad de su temperatura de cambio de fase. El registro se ha realizado entre 100° y 140° aproximadamente, con una rampa de 10 k/min. y la magnitud de la diferencia de temperaturas producida se ha estimado a partir de la calibración de los termómetros en la correspondiente curva de voltaje-temperatura que se ha registrado para todo el rango de temperaturas y que se puede ver en la Figura-6.

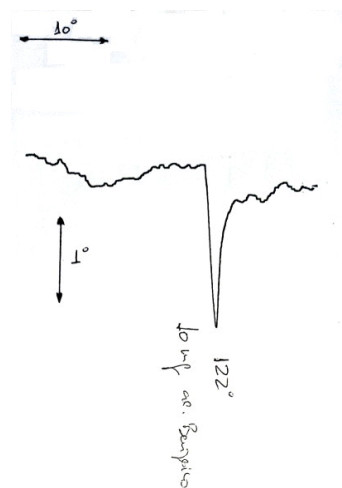


Figura-5

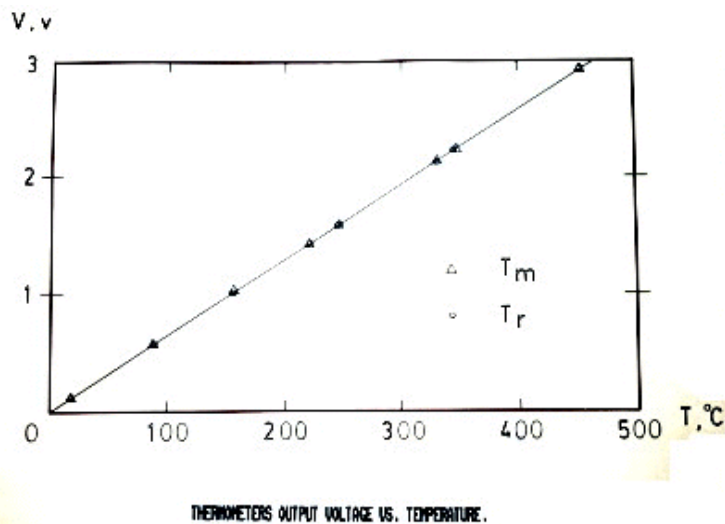


Figura-6

Se ha comprobado también la linealidad y reproducibilidad de las medidas utilizando patrones de ácido Benzoico, Indio, Estaño, Plomo y Zinc (2). La curva obtenida se ofrece en la Figura-7.

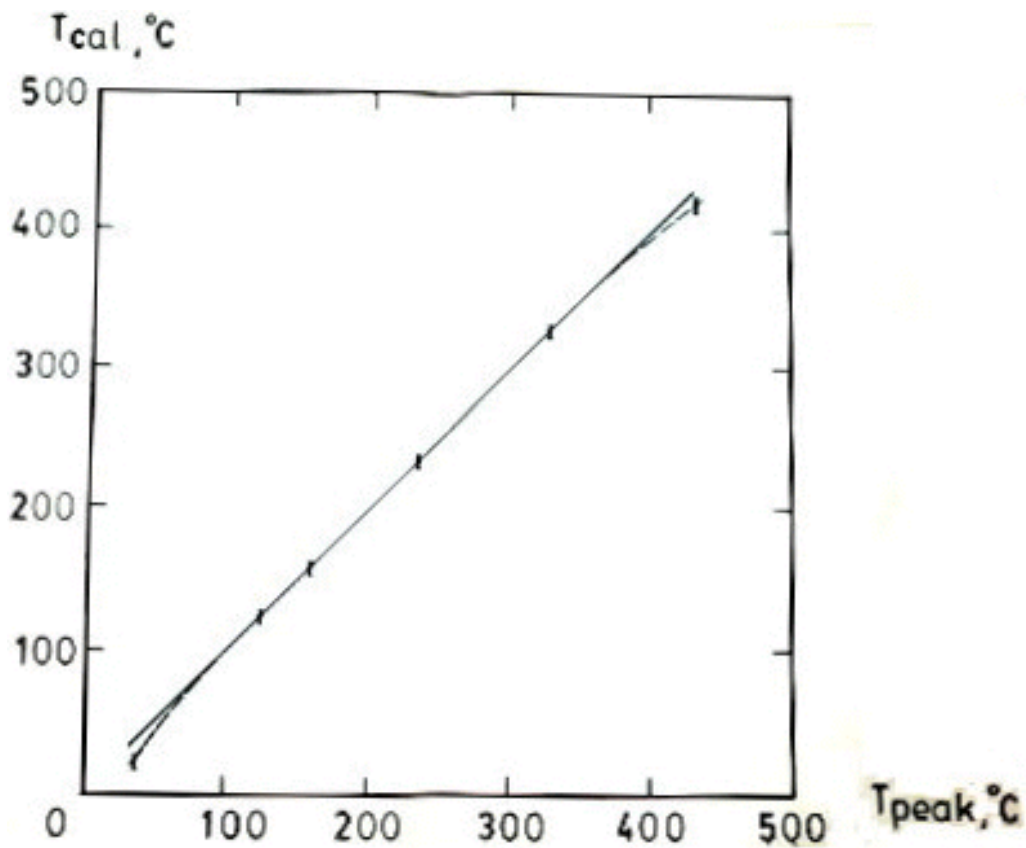


Figura-7

Se observa que la linealidad es buena en todo el rango de medida, salvo por una pequeña desviación en los extremos de dicho rango. La reproducibilidad de las medidas está también en márgenes aceptables para la aplicación a la que se dedica.

La rampa de temperatura se controla con el voltaje generado a la salida de el conversor digital-análogo de 10 bits, que marca el voltaje que debe alcanzar en cada momento el termómetro de la posición de referencia y el de muestra, pero por pequeña que sea la inercia del sistema calefactor-placa siempre tendrá un cierto valor que provocará algún desfase entre la temperatura de control señalada y los valores alcanzados en las posiciones de referencia y muestra.

Ello es debido a que los calefactores tienen que entregar la cantidad de calor necesaria para que se alcance dicha temperatura, pero sin producir efectos de sobrecalentamiento que darían lugar a oscilaciones en los valores de temperatura alcanzados. Debe ser un calentamiento progresivo y amortiguado que produzca una rampa de temperatura uniforme y paralela a la temperatura de control, pero con una diferencia mínima entre ambos valores.

Esto se consigue con el termómetro asociado al termopar que mide la temperatura del calefactor, cuya tensión de salida se hace interactuar con el comparador de temperaturas de control y referencia y cuyo efecto sobre la rampa de temperatura de referencia es conseguir que se aproxime a la rampa de control (3).

Este efecto se puede ver en la Figura-8, en la que se comparan las rampas de temperatura cuando no se ha ajustado la corrección con dicho termómetro y una vez ajustado.

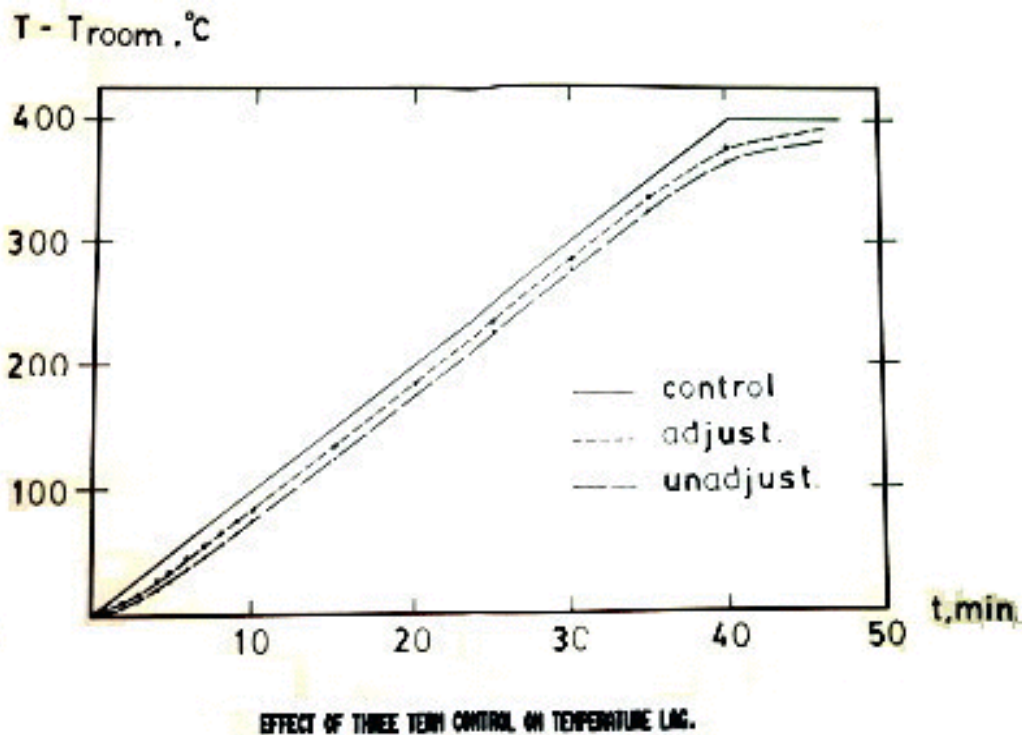


Figura-8

Este aparato ha sido usado satisfactoriamente en este centro como un medio complementario para el análisis de sustancias sin identificar y cuya identificación se hacía necesaria para conocer su posible peligrosidad y la implicación de sus características en el ámbito legal, tales como drogas, fármacos no identificados y otros materiales de origen orgánico.

Las temperaturas de fusión de una gran cantidad de compuestos está disponible en la bibliografía y ello facilita la identificación de los compuestos analizados usando una base de datos elaborada con un número suficientemente grande de tales compuestos, adaptada a las necesidades concretas de este centro (<https://cienciaenpoesia.es>).

Como ejemplo de alguno de estos casos prácticos se puede ver en la Figura-9 los registros de las temperaturas de fusión de una muestra de dextrosa y la de una muestra de cocaína, realizados con rampas de 10 k/min .

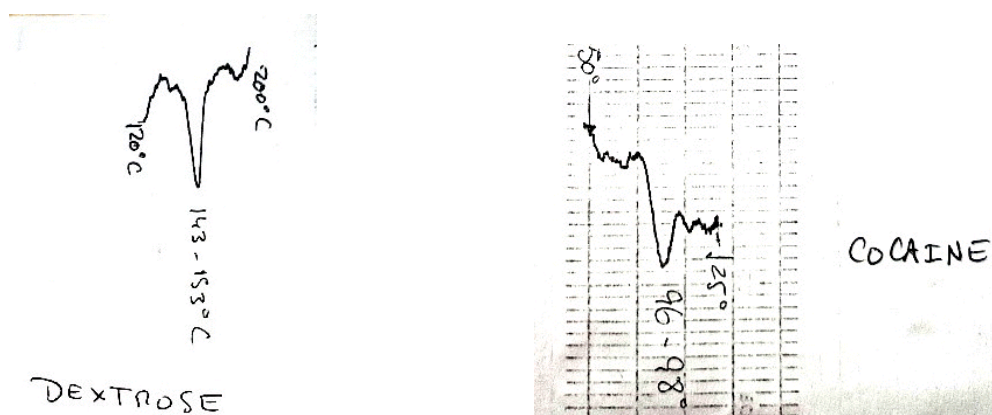


Figura-9

En la Figura-10 se muestran otros dos registros realizados con el equipo, en este caso el principio activo de una especialidad farmacéutica, el bitartrato de phendimetrazina, y también la reacción exotérmica presentada por otro compuesto que resultó ser nitrocelulosa.

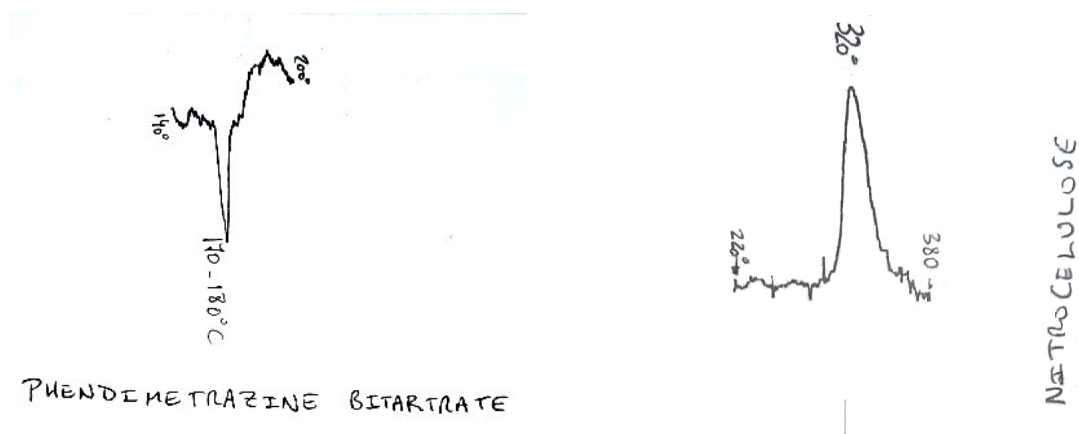


Figura-10

REFERENCIAS

- 1.- J.L. Ford and P. Timmins in Pharmaceutical thermal analysis, ed.E. Horwood (John Wiley and sons, 1989)
- 2.- G.W. Jang and K. Rajeshwar, Anal. Chem. 58 (1986) 416.
- 3.- S. Gal, J. Murati and J. Sztatisz, J. Thermal anal. 21 (1981) 163.