

## CELDA PARA LA REPRODUCCIÓN DEL PUNTO TRIPLE DEL MERCURIO.

Jaime Valencia Rodríguez<sup>(1)</sup>, Juan M. Figueroa<sup>(1,2)</sup> y Rafael Zepeda F.

Escuela Superior de Física y Matemáticas,  
IPN, Edif. Física Avanzada, Unidad Profesional  
"ALM", 07738 México D.F.

Las temperaturas de los estados de equilibrio entre las fases sólida, líquida y vapor de metales de alta pureza han sido utilizadas como puntos de referencia en termometría. La alta reproducibilidad de las temperaturas de estos estados y su relativamente baja dependencia de la presión han permitido que, en la nueva Escala Internacional de Temperaturas de 1990, estos puntos sustituyan con ventaja a otros estados de equilibrio. En este trabajo se reporta la construcción y los resultados preliminares de las mediciones de temperatura en una de tales celdas para la reproducción del punto triple del mercurio. Tanto para la obtención del punto triple como para la purificación del mercurio se ha utilizado alto vacío. Las mediciones de las temperaturas de equilibrio de este punto fijo fueron realizadas con termómetros de resistencia de platino traceable a la Escala Internacional de Temperatura de 1990.

### INTRODUCCIÓN.

El uso de temperaturas de estados de equilibrio termodinámico característicos de algunas sustancias, los llamados puntos fijos de temperatura, permite definir la Escala Internacional de Temperaturas de 1990 (EIT-90). La utilización, en particular, de celdas cerradas para la reproducción de puntos triples tiene varias ventajas:

-No se requiere un control preciso de la presión.

-Se evita la condensación de humedad.

-No hay fuentes de contaminación externa (excepto la propia celda).

-El contacto térmico es muy efectivo.

-La celda se autoestabiliza ante pequeñas variaciones de temperatura en el baño.

En particular, el punto triple del mercurio, con una temperatura de  $-38.83440^{\circ}\text{C}$ , constituye un importante punto fijo por las siguientes razones:

-El mercurio puede ser purificado con relativa facilidad, es económico y abundante.

-Puede ser reproducido con una incertidumbre de 0.1 mK.

-La variación en la temperatura dentro del pozo del termómetro es menor a 0.1 mK, hasta una altura de 10 cm, a partir del fondo.

-Es el único punto fijo en el intervalo

-189.3442 a  $0.01000^{\circ}\text{C}$ .

-Define el límite inferior de uno de los subintervalos de calibración, para termómetros de resistencia de platino, en la EIT-90.

Por otro lado, puesto que la demanda para calibración mediante puntos fijos de sensores de temperatura en los laboratorios farmacéuticos y biomédicos ha ido en aumento y, adicionalmente, ya que en nuestro laboratorio tratamos de contar con un buen número de puntos fijos de la EIT-90, decidimos construir y llenar celdas de vidrio para la reproducción del punto triple del mercurio. Una de estas celdas fue construido siguiendo diseños y métodos reportados en la literatura [1,2] a partir de mercurio tridestilado de la mejor calidad y la más alta pureza comercialmente disponible en México, el cual fue posteriormente limpiado, purificado y destilado mediante una técnica descrita más abajo. Los resultados de las mediciones de temperatura del punto triple por los métodos de fusión y solidificación se describen y

presentan en este trabajo.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Las mediciones de temperatura fueron realizadas con un termómetro patrón de resistencia de platino marca Tinsley, modelo 5187 SA, número de serie 257792; un puente termométrico de resistencia marca Tinsley de 400 Hz, modelo 5840. Con la finalidad de establecer la exactitud de las mediciones de temperatura se utilizó una celda para la reproducción del punto triple del agua marca Tinsley, número 439.

### CONSTRUCCIÓN Y LLENADO DE LA CELDA.

La celda fue fabricada con vidrio Pyrex debido a la excelente resistencia de este material a los cambios térmicos, y porque no hay evidencia de contaminación de la muestra de mercurio provocada por la celda, en períodos tan largos como tres años.[1]

Las dimensiones de las celdas se muestran en la Figura 1. En la Figura 2 se muestra un diagrama del sistema utilizado para llenar la celda [1]. El volumen interno libre de la celda es de  $178\text{ cm}^3$  y se llenó con  $173\text{ cm}^3$ , i.e. 2.3 Kg, de mercurio, consecuentemente hay  $5\text{ cm}^3$  disponibles para la fase vapor.

La celda y el sistema de llenado fueron limpiados usando el siguiente procedimiento: enjuague con agua destilada; lavado durante diez minutos con acetona en cinco ocasiones; enjuague con agua destilada durante diez minutos; lavado durante diez minutos con una solución al 10% de ácido nítrico en cinco ocasiones; enjuague con agua destilada durante diez minutos; lavado durante treinta minutos con una solución al 5% de  $\text{CrO}_3$ ; lavado final utilizando vapor de agua destilada durante seis horas.

Al finalizar el procedimiento de limpieza se selló el tubo 1. La celda se llenó usando el tubo 2 (refiérase a la figura 1).

Una vez que la muestra de mercurio fue purificada, según se describe más adelante, se le depositó dentro del matraz A, figura 2, la celda y el sistema de llenado fueron conectadas al sistema de vacío, que consta de una bomba mecánica y una bomba difusora de aceite, mediante una

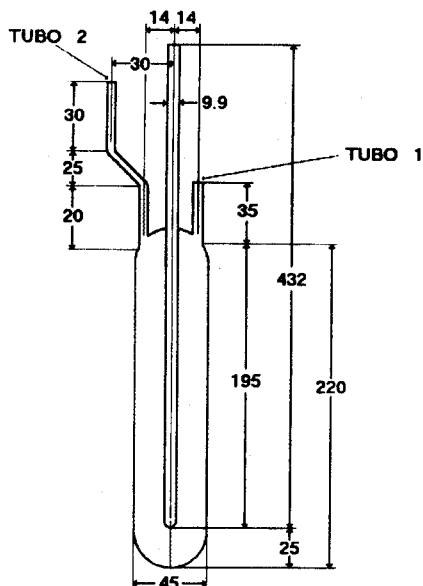


Figura 1. Dimensiones de la celda de mercurio (en mm).

manguera de Tygon, y se evacuó durante toda una noche. A la mañana siguiente, luego de verificar que el valor de la presión estuviera por debajo de  $10^{-3}$  torr, el matraz A fue cubierto con una manta térmica cuya temperatura de trabajo (que fue verificada mediante un termopar tipo K) se fijó justo por encima de la temperatura de ebullición del mercurio, con la finalidad de destilar el mercurio en la celda. Una segunda manta térmica, utilizada para evitar la condensación, fue colocada alrededor del tubo B, figura 2.

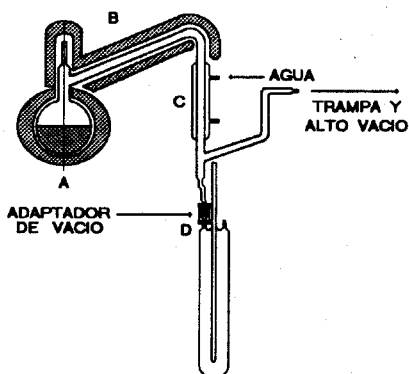


Figura 2. Sistema de llenado de la celda para la reproducción del punto triple del mercurio.

A continuación se hizo circular agua a través de la cámara de enfriamiento C para condensar el vapor de mercurio, de manera tal que las gotas de mercurio cayeran directamente dentro de la celda. Durante todo este proceso el sistema estuvo siendo evacuado.

Al tener la cantidad de mercurio necesaria en la celda, se detuvo la destilación y se selló el tubo D. Es importante recordar que no debe sellarse la celda en caso de que haya gotas atrapadas en el tubo, debido a que el mercurio es una sustancia altamente tóxica.

En la figura 3 se muestra la celda sellada, rodeada por una capa de aislante térmico y hojas de aluminio, colocada dentro de una celda de acero inoxidable herméticamente cerrada provista de una válvula de vacío cuya función es controlar el ritmo de la transferencia de calor entre la celda de mercurio y el baño frío, con objeto de reproducir el punto triple. Tal baño frío está constituido por una mezcla de alcohol etílico y

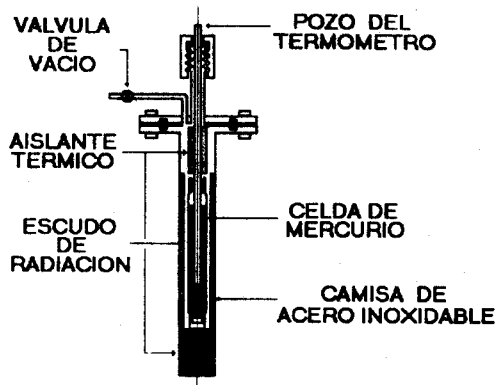


Figura 3. La celda de mercurio rodeada de aislantes y escudos térmicos colocada dentro de la camisa de acero inoxidable.

hielo seco.

#### PURIFICACIÓN DEL MERCURIO.

La muestra de mercurio comercial (de una pureza nominal de 99.999%) fue ulteriormente purificada mediante una modificación de un método reportado en la literatura [3], que se describe a continuación y con el cual es posible reducir, en principio, el contenido de impurezas a 1 parte en  $10^3$ : filtrado usando filtros de porcelana para separar las impurezas mecánicas; lavado, durante treinta minutos, utilizando una solución al 10% de hidróxido de sodio para remover metales como estaño, zinc o plomo, en dos ocasiones; enjuague abundante con agua destilada; decantación; lavado, con agitación, durante quince minutos, con una solución al 5% de nitrato de mercurio con 15-20% de ácido nítrico para remover metales básicos, en cinco ocasiones; enjuague usando agua destilada y burbujeo de aire; lavado, hasta que no se observen cambios de color en un período de treinta segundos, usando una solución al 10% de  $KMnO_4$ ; enjuague utilizando agua destilada y burbujeo de aire; acidificación usando una pequeña cantidad de ácido nítrico; decantación; por último, destilación en alto vacío para eliminar gases nobles.

#### TÉCNICAS PARA LA REPRODUCCIÓN DEL PUNTO TRIPLE.

La celda, una vez colocada dentro de la camisa de acero inoxidable, como se ilustra en la figura 3, se introduce en un baño frío de alcohol etílico y hielo seco, cuya temperatura es de, aproximadamente,  $-80$  °C. Puesto que la celda de mercurio está rodeada por aislantes térmicos y escudos de radiación, sólo puede haber transferencia de calor por convección a través de las moléculas de aire contenidas en la celda metálica; la velocidad de dicha transferencia puede ser controlada modificando la presión interna de la celda. Con vacíos suficientemente altos pueden obtenerse flujos de calor lo suficientemente pequeños para que se observen mesetas con una duración superior a 14 horas.

Existen dos métodos para obtener el punto triple: el de solidificación y el de fusión. Si es alta la pureza del mercurio, ambos producen valores de punto triple que difieren en  $\pm 0.1$  °C sobre casi todo el intervalo sólido líquido.

#### MÉTODO DE SOLIDIFICACIÓN:

1.- Se abre la válvula de vacío y se introduce la celda en el baño frío.

2.- Se llena el pozo del termómetro con alcohol etílico y se introduce un termopar tipo K, con el objeto de verificar la caída de temperatura en la celda.

3.- Cuando la temperatura es cercana a la

del punto triple, se evacua la celda.

4.- Se extrae el termopar y se introduce una barra de cobre, que ha estado sumergida en el baño térmico, con la finalidad de forzar la solidificación alrededor del pozo del termómetro.

5.- Introduciendo una barra de cobre, a temperatura ambiente, se funde una pequeña película de mercurio alrededor del pozo del termómetro con objeto de crear una interfase sólido líquido alrededor del elemento sensor del termómetro.

6.- Se inserta el termómetro en el pozo y se inician las mediciones.

#### MÉTODO DE FUSIÓN:

1.- Se abre la válvula de vacío y se introduce la celda en el baño frío.

2.- Se llena el pozo del termómetro con alcohol etílico y se introduce un termopar tipo K.

3.- Una vez que el mercurio está totalmente solidificado, se extrae la celda y se coloca en una caja llena de hule espuma con un orificio donde encaja ajustadamente la celda.

4.- Cuando la temperatura es cercana a la del punto triple, se extrae el termopar y se introduce una barra de cobre que ha estado a temperatura ambiente, para forzar al mercurio a fundirse alrededor del pozo del termómetro.

5.- Se introduce el termómetro en el pozo y se inician las mediciones.

Una de las grandes ventajas de utilizar celdas cerradas para la reproducción de estados de equilibrio termodinámico entre diferentes fases de sustancias puras, se encuentra en la posibilidad de generar una o dos películas delgadas de fase líquida, lo que permite la autoestabilización de la temperatura de equilibrio ante pequeñas perturbaciones debidas a intercambios de calor indeseados. Dichos cambios se compensan fundiendo o solidificando una pequeña cantidad de la muestra. Por lo anterior, esta propiedad de autoestabilización simplifica enormemente el uso de celdas termométricas cerradas [6].

#### RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

En la tabla 1 se presenta un resumen de los resultados obtenidos. Se especifica en cada caso cual fue el método empleado para la obtención del punto triple.

Las mediciones fueron realizadas con una corriente de 1 mA ( $R_1$  en la t 1) y, para evaluar el efecto de autocalentamiento, se tomaron

mediciones de la resistencia del termómetro a una corriente de  $\sqrt{2}$  mA ( $R_2$ ). La columna  $R_0$  indica el valor de la resistencia extrapolado a corriente cero.

De acuerdo con los resultados de la t 1, el promedio de los resultados en los experimentos de solidificación es, en el principio de la meseta:

$$R_T = 21.133\ 278 \pm 0.000\ 053\ \Omega$$

donde las incertidumbres en estos valores corresponden a una desviación estándar de los valores de equilibrio en cada experimento. Para los experimentos de fusión, el promedio es:

$$R_T = 21.133\ 327 \pm 0.000\ 018\ \Omega$$

usando los resultados listados en el certificado de la celda del punto triple del agua [5], el valor del cociente W para la celda del mercurio es:

$$W(-38.8344\ ^\circ\text{C}) = 0.844\ 161$$

para el primer caso, en tanto que para el segundo es:

$$W(-38.8344\ ^\circ\text{C}) = 0.844\ 163$$

En conformidad con las especificaciones de la EIT-90[3], dichos resultados indican que las características del termómetro utilizado son óptimas para las mediciones de alta precisión reportadas en este trabajo.

Además, como es sabido, cuando la muestra de mercurio alcanza niveles de pureza muy altos, tanto el método de solidificación como el de fusión deben producir valores de temperatura del punto triple que coincidan dentro de  $\pm 0.1$  mK sobre la mayor parte del intervalo sólido líquido [4]. Para la celda utilizada en estos experimentos, la diferencia en los valores promedio de las resistencias del termómetro a las temperaturas de las mesetas de los experimentos de fusión respecto de los de solidificación fue de  $49\ \mu\Omega$  lo que de acuerdo a la sensibilidad del termómetro utilizado corresponde a  $0.49$  mK. Esta diferencia entre las temperaturas de fusión y solidificación es una clara indicación de la presencia de impurezas en la muestra de mercurio.

Por otra parte, una de las dificultades del método de solidificación para reproducir el punto

FECHA.	DURACIÓN DE LA MESETA. [min]	MÉTODO.	$R_0$ 0 mA [ $\Omega$ ]	$R_1$ 1 mA [ $\Omega$ ]	$R_2$ $\sqrt{2}$ mA [ $\Omega$ ]
8/8/91	11	S		21.13335	
8/8/91	93.8	F	21.133794	21.13333	21.13286
12/8/91	88.4	S	21.133699	21.13325	21.13280
13/8/91	166	F	21.133744	21.13335	21.13295
21/8/91	152	S	21.133636	21.13321	21.13279
21/8/91	122	F	21.133753	21.13333	21.13290
26/8/91	72.8	S		21.13330	
27/8/91	95.6	F		21.13330	
PROMEDIO DE EXPERIMENTOS DE FUSIÓN				21.133327 $\pm$ 0.000018 $\Omega$	
PROMEDIO DE EXPERIMENTOS DE SOLIDIFICACIÓN				21.133278 $\pm$ 0.000053 $\Omega$	

S = solidificación.  
F = fusión.

triple en celdas cerradas de metales de alta pureza, es el superenfriamiento de la fase líquida, ocasionado por la falta de un centro de nucleación. En nuestros experimentos, se observó superenfriamiento en sólo una ocasión, el cual fue de alrededor de 4.5 °C. Otros autores [3] han observado también este fenómeno con mayor amplitud en celdas de vidrio borosilicato en donde es de aproximadamente 6 °C, el efecto es menos intenso, alrededor de 3 °C, en celdas de acero inoxidable.

Es, también, importante conocer la estabilidad de la temperatura del punto fijo en el seno del pozo del termómetro y determinar la influencia de la presión hidrostática. El procedimiento seguido para ello consistió en tomar mediciones, durante la meseta, para diferentes profundidades de penetración del termómetro en el pozo. El experimento de inmersión se desarrolló en condiciones especiales, pues la temperatura del baño se fijó en un valor de -40 °C, aproximadamente, reduciendo así el gradiente térmico ente el baño y la interfase sólido-líquido del mercurio, lo que disminuye el flujo de calor, permitiendo la observación adecuada de la temperatura de equilibrio. El termómetro fue sucesivamente sacado, centímetro a centímetro, del fondo del pozo del termómetro.

Los resultados del experimento de inmersión se muestran en la figura 4. En los primeros 10 cm, medidos a partir del fondo del pozo del termómetro, se aprecia una disminución lineal de la temperatura con la distancia de extracción, lo que refleja el efecto hidrostático de la columna de mercurio por arriba de la porción media del elemento sensor del termómetro. Si esos primeros puntos experimentales se ajustan se obtiene un valor para  $dT/dh$  de 70.9  $\mu\text{K}/\text{cm}$  [3] que se ajusta exactamente al valor reportado en la literatura. Esto significa que en el pozo del termómetro se puede obtener un buen equilibrio térmico en la región de 10 cm a partir del fondo del pozo, y, por lo tanto, se pueden efectuar las mediciones dentro del límite de la resolución del termómetro en esa zona.

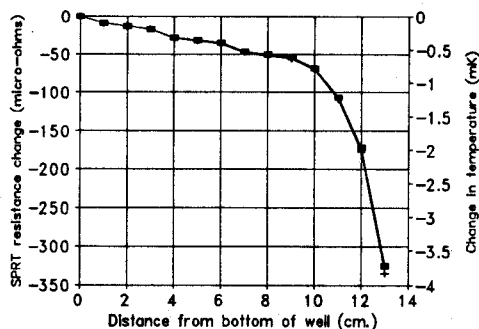


Figura 4. Resultados de la prueba de inmersión para la celda de mercurio. Ver el texto para detalles.

#### CONCLUSIONES:

Las mediciones termométricas de alta precisión, realizadas con termometría de resistencia de platino, en el punto triple del mercurio muestran un comportamiento aceptable dentro de una incertidumbre total de 0.2 mK para la reproducción, estabilidad y reproducibilidad de experimento a experimento tanto en los casos de fusión como de solidificación.

El valor promedio de la resistencia del termómetro patrón de resistencia de platino, correspondiente a la temperatura de equilibrio para las diferentes mesetas en los experimentos de fusión, se establece en  $21.133327 \pm 1.8 \times 10^{-3} \Omega$  y para los experimentos de solidificación en  $21.133278 \pm 5.3 \times 10^{-3} \Omega$ . Las incertidumbres en estos valores corresponden a una desviación estándar de los valores de equilibrio en cada

experimento.

La incertidumbre en el valor de la resistencia asociada a lo largo de toda la meseta, es decir el ruido térmico pico a pico, fue en promedio de 30  $\mu\Omega$ , valor que está por abajo del ruido pico a pico del mismo puente, situación que nos indica que los experimentos fueron realizados en condiciones óptimas de aislamiento térmico, y de equilibrio termodinámico entre las fases sólido-líquido.

La estabilidad de la temperatura del punto triple tanto en los experimentos de fusión como de solidificación, es decir la desviación del promedio de la temperatura de la meseta, fue menor que 1  $\mu\Omega$  a lo largo de toda la meseta, que de acuerdo a la sensibilidad del termómetro de 0.1 Ohms/Kelvin, representa una estabilidad en temperatura de 10  $\mu\text{K}$ , cantidad muy por encima de la resolución del puente y del termómetro y muy cercana ya del ruido Johnson del sistema, alrededor de 2  $\mu\text{K}$ .

Las mesetas de temperatura tanto en los experimentos de fusión como de solidificación tuvieron una duración variable, siendo más largas siempre las mesetas de fusión que las de solidificación. El promedio de duración de las mesetas de fusión fue de 81.05 min., con una duración máxima de 152 min y una mínima de 11 min. y el de las de solidificación de 119.35 min., con una duración máxima de 166 min y una mínima de 93.8 min. Consideramos que la duración de las mesetas es, en general corta, en comparación con los resultados reportados por otros autores, esta situación puede explicarse aduciendo un pobre control del gradiente de temperatura entre la celda, en particular la interfase sólido-líquido, y el baño; es posible que exista un importante flujo de calor de la celda al baño en los experimentos de solidificación y en sentido contrario en los de fusión, contribuyendo a la reducción del tiempo de duración de la meseta. Además es posible que se requiera un mejor dominio de la técnica de preparación del punto triple. Aunque la duración promedio de las mesetas es lo suficientemente grande como para que se puedan hacer un buen número de calibraciones en este punto fijo, es conveniente mejorar el aislamiento de la celda y tener un mejor control del gradiente de temperatura.

Se observó una constante diferencia entre las temperaturas de equilibrio de las fases sólido-líquido-vapor de los experimentos de solidificación respecto de los de fusión, lo cual es indicio de la presencia de una cierta cantidad de impurezas en la muestra de mercurio. Esto nos mueve a preparar nuestras celdas mediante un proceso más cuidadoso y mediante una doble o triple destilación del material empleado para el llenado de la celda. De cualquier manera el análisis de las curvas de solidificación y fusión mediante termometría de alta precisión nos permitirá establecer la cantidad de impurezas que la muestra contiene. En un futuro trabajo reportaremos los resultados de este análisis.

Finalmente, cabe destacar que la celda se comporta muy bien durante la prueba de inmersión.

Este trabajo fue parcialmente financiado por COSNET-SEP, MÉXICO. Proyecto PEP 189.90.

- 1) Dirección actual: Centro Nacional de Metrología Periférico Sur No. 3449, 3o. piso. San Jerónimo Lídice, C.P. 10200 México, D.F.
- 2) Becario COFAA-IPN.

#### REFERENCIAS:

- [1] George T. Furukawa, J. L. Riddle, W. R. Bigge, and E. R. Pfeiffer, "Applications of some metal SRM's as thermometric fixed points", *NBS Special Publication 260-77*. US Department of Commerce, National Bureau of Standards.
- [2] M. V. Chattle, and Jayne Buttler, "Cells for the realisation of the triple point of mercury"; *NPL Report QU 79* (1988).

- [3] B. W. Mangum, G. T. Furukawa, "Guidelines for realizing the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)". *NIST Technical Note 1265*. US Department of Commerce, National Bureau of Standards.
- [4] Bureau International des Poids et Mesures, "Supplementary information for the International Temperature Scale of 1990"
- [5] National Physical Laboratory, Certificate of Measurement, Tinsley Water Triple-Point Cell, serial number 439
- [6] Bureau International des Poids et Mesures, "Techniques for approximating the International Temperature Scale of 1990", Monograph prepared by the Comité Consultatif de Thermométrie, H. Preston-Thomas, president. (1990)