



Universidad de Valladolid

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA Y FLUIDOMECÁNICA

TESIS DOCTORAL

**HACIA EL DISEÑO DE LA NUEVA GENERACIÓN DE
PATRONES NACIONALES DE HUMEDAD**

Presentada por
Pedro Hernández Matas

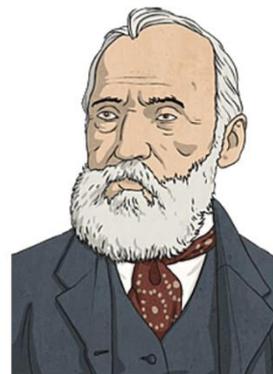
Para optar al grado de Doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
Dr. José Juan Segovia Puras
Dr. Robert Benyon Puig

Valladolid, junio 2021

A mis padres

*“Lo que no se define no se puede medir.
Lo que no se mide, no se puede mejorar.
Lo que no se mejora, se degrada siempre.”*



*William Thomson Kelvin (Lord Kelvin),
físico y matemático (1824 – 1907)*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero comenzar realizando un agradecimiento muy especial al Dr. José Juan Segovia Puras, director de esta tesis, por su excelente dirección, por su incondicional apoyo en los momentos complicados y por supuesto, por su inestimable ayuda para poder finalizar este trabajo.

Quiero continuar dando las gracias a mi codirector de tesis y jefe, el Dr. Robert Benyon Puig, por toda la ayuda aportada durante la realización de este trabajo, pero sobre todo por su gran labor didáctica, a lo largo de tantos años en una materia tan peculiar y complicada como es la medida de la humedad.

Por supuesto, a mis compañeros del laboratorio de calibración de temperatura y humedad del INTA, Jaime García Gallegos, por su ayuda en la realización de medidas y análisis de resultados, Tomás Vicente Mussons, Javier de Lucas Veguillas, Rosa M^a Durán Fernández, Leonor de Rivas Hidalgo, Gregorio Elvira Núñez, José Higuera Sánchez, Fernando Conde García y Rebeca Larroca Sanz, que siempre han estado dispuestos a colaborar desinteresadamente de una forma u otra, para ayudar a sacar adelante esta tesis.

A Ángel Gómez Hernández, y al resto del personal del departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica, de la Escuela de Ingenierías Industriales de la Universidad de Valladolid, por su ayuda con las medidas y análisis de resultados realizadas con el resonador de microondas, y por el trato tan cordial recibido al estar entre ellos.

Al Dr. Peter Huang (NIST) por su ayuda en la puesta en marcha inicial del generador de tubos de permeación, a Dña. Lisa Bergson (Tiger Optics, LLC) por el préstamo del espectrómetro CRDS para la realización de los estudios comparativos de técnicas de medida y a D. Garry Walsh (ThermoFisher Scientific) por el mantenimiento, puesta a punto y formación en el manejo del espectrómetro APIMS.

Y para finalizar quiero dar las gracias a toda mi familia, en especial a mis padres por los valores inculcados a lo largo de toda mi vida, y por ser un ejemplo a seguir en todas las facetas de la vida.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN GENERAL. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	3
1.1	Introducción general	3
1.1.1	Infraestructura metrológica nacional. El papel del INTA	4
1.1.2	La medida de humedad en el INTA	5
1.2	Motivación y objetivos	7
1.3	Estructura de la tesis	9
2	LA HUMEDAD	13
2.1	Introducción	13
2.2	Definiciones	14
2.2.1	Fracción molar del agua	14
2.2.2	Presión parcial de vapor de agua	14
2.2.3	Factores de no idealidad	15
2.2.4	Definiciones de la humedad	16
2.3	Ecuaciones	19
2.3.1	Tensión de vapor saturante	19
2.3.1.1	Magnus	20
2.3.1.2	Murray	21
2.3.1.3	Wexler (& Greenspan)	22
2.3.1.4	Sonntag	23
2.3.1.5	Hardy	23
2.3.1.6	Wagner and Pruß	23
2.3.1.7	IAPWS 2008	23
2.3.1.8	Conclusiones sobre la formulación de la tensión de vapor saturante	24
2.3.2	Temperatura de rocío/escarcha a partir de la tensión de vapor de agua	25
2.3.2.1	Magnus	26
2.3.2.2	Bögel	26
2.3.2.3	Hardy	26
2.3.3	Factores de no idealidad	27
2.3.3.1	Greenspan	28
2.3.3.2	Otros modelos	29
2.3.3.2.1	Alduchov	29
2.3.3.2.2	Bögel	30
2.4	Conclusiones	30
3	REALIZACIÓN DE LA MAGNITUD HUMEDAD	33
3.1	Introducción	33
3.2	Métodos de generación	33
3.2.1	Generador de Saturación o Equilibrio Termodinámico	34
3.1.1.1	Funcionamiento	34
3.1.1.2	Generador de una presión (1-P)	35
3.1.1.3	Generador de dos presiones (2-P)	35
3.1.1.4	Generadores de dos temperaturas (2-T)	38
3.1.1.5	Generadores de mezcla de flujo	39
3.2.2	Generador Gravimétrico	39
3.2.3	Generador Coulométrico	40
3.2.4	Generador de Tubos de Permeación	42
3.2.5	Generador de Difusión	43
3.3	Técnicas de medida de humedad	45
3.3.1	Técnicas tradicionales de medida de humedad	45

3.3.1.1	Higrómetros de condensación	45
3.3.1.1.1	Principio de operación	45
3.3.1.1.2	Descripción física	46
3.3.1.1.3	Características y propiedades	47
3.3.1.1.4	Magnitudes de influencia en la medida	48
3.3.1.2	Sensores de impedancia eléctrica	50
3.3.1.2.1	Clasificación de sensores de impedancia	51
3.3.1.3	Sensores electrolíticos	52
3.3.1.4	Sensores piezoeléctricos	55
3.3.1.5	Otros tipos de sensores tradicionales de medida de humedad	56
3.3.1.5.1	Sensores de sales saturadas	56
3.3.1.5.2	Higrómetros mecánicos	56
3.3.1.5.3	Psicrómetros	57
3.3.2	Técnicas emergentes de medida de humedad	57
3.3.2.1	Espectroscopía de absorción	57
3.3.2.1.1	Principio de medida	57
3.3.2.1.2	Instrumentación y configuración	58
3.3.2.1.3	Espectrómetro láser de diodo sintonizable (TDLAS)	59
3.3.2.1.4	Espectrómetro Cavity- ringdown (CRDS)	60
3.3.2.2	Resonancia por microondas	60
3.3.2.2.1	Principio de medida	61
3.3.2.2.2	Descripción física de un resonador de microondas	62
3.3.2.3	Espectrómetro de masas de presión atmosférica ionizante (APIMS)	63
3.4	Trazabilidad metrológica al SI	64
3.4.1	Temperatura	65
3.4.2	Presión	66
3.4.3	Electricidad	66
3.4.4	Caudal	68
3.5	Generación y medida de humedad en el INTA	68
4	ESTUDIO COMPARATIVO DE MEDIDORES DE HUMEDAD EN GASES	73
4.1.	Introducción y objeto	73
4.2.	Introducción y objeto	73
4.3.	Diseño y puesta en marcha del sistema de comparación	73
4.2.1	Evaluación de la concentración de agua	74
4.2.2	Componentes del sistema	75
4.2.3	Integración	76
4.2.4	Validación del gas de referencia	79
4.4.	Desarrollo experimental	81
4.3.1	Operaciones preliminares	81
4.3.2	Medidas realizadas	82
4.5.	Resultados obtenidos	84
4.4.1	Caracterización de los sistemas de medida (Linealidad)	84
4.4.2	Evaluación de tiempos de respuesta	85
4.4.3	Estudio de histéresis	87
4.4.4	Reproducibilidad del sistema	88
4.4.5	Incertidumbre de medida	89
4.5	Conclusiones	91
5	CALIBRACIÓN DE PATRONES DE TRANSFERENCIA CON EL PATRON NACIONAL ACTUAL	95
5.1.	Introducción	95

5.2.	Descripción del generador patrón	95
5.1.1	Principio de funcionamiento y modos de operación	96
5.1.2	Descripción del sistema	97
5.1.3	Instrumentación de medida asociada	99
5.1.3.1	Temperatura	100
5.1.3.2	Presión	101
5.1.3.3	Resistencia	102
5.1.3.4	Caudal	103
5.3.	Precauciones especiales en el proceso de medida	104
5.2.1	Materiales	104
5.2.2	Fugas	105
5.2.3	Contaminación	105
5.2.4	Tiempos de estabilización	106
5.2.5	Acondicionamiento de instrumentos previo a la calibración (purga)	106
5.2.6	Utilización de higrómetros ópticos de punto de rocío	107
5.2.6.1	Conexionado	107
5.2.6.2	Limpieza del espejo	107
5.2.6.3	Temperatura mínima alcanzable por el espejo	108
5.2.6.4	Uso del microscopio o endoscopio	108
5.2.6.5	Medidas de temperatura de rocío próximas a 0 °C	108
5.2.6.6	Medidas de temperatura de rocío entre - 40 °C y 0 °C	109
5.2.6.7	Ganancia	109
5.4.	Proceso de medida	109
5.3.1	Calibración en los puntos de medida	110
5.3.2	Estudio de caídas de presión	110
5.3.3	Criterios de aceptación y rechazo	111
5.5.	Resultados experimentales	112
5.4.1	Ecuaciones para el cálculo de la temperatura de referencia de punto de escarcha	112
5.4.2	Resultados obtenidos	113
5.4.3	Incertidumbre de medida	115
5.4.4	Comparación bilateral INTA-MBW	117
5.6.	Conclusiones	118
6	<i>HIGRÓMETRO BASADO EN UN RESONADOR CILÍNDRICO DE MICROONDAS</i>	121
6.1	Introducción	121
6.2	Técnica experimental basada en un resonador de microondas	121
6.3	Medidas experimentales	125
6.4	Conclusiones	128
7	<i>CONCLUSIONES</i>	131
7.1	Trabajos realizados	131
7.2	Acciones resultantes	132
7.2.1	Nuevo generador de equilibrio termodinámico	132
7.2.2	Medidas de factores de no idealidad con resonador de microondas	132
7.2.3	Desarrollo de patrón primario de humedad basado en resonador de microondas	132
	<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	135
	<i>ANEXO I. EVALUACIÓN DE CAÍDAS DE PRESIÓN</i>	147

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Infraestructura metrológica española -----	4
Figura 2-1 Ejemplo de un diagrama psicrométrico de tipo ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) que utiliza como variables independientes la temperatura seca (eje X o de "abscisas") y la humedad específica (kg vapor de agua / kg aire seco) representado a la derecha del gráfico [Kut15] -----	14
Figura 2-2 Comparación del cálculo de la tensión de vapor Sonntag-Otras expresiones (-100 a 100) °C [Nie03]	25
Figura 2-3 Comparación del cálculo de la tensión de vapor Sonntag-Otras expresiones (-10 a 100) °C [Nie03]	25
Figura 2-4 Valores calculados de B_{ow} comparados con datos experimentales y correlación previa. El sombreado representa la incertidumbre expandida de los valores obtenidos por [HyH07] -----	28
Figura 3-1 Márgenes de humedad expresados en punto de rocío y cantidad de sustancia -----	33
Figura 3-2 Esquema básico de un generador de 2-P [Har13] -----	37
Figura 3-3 Esquema del generador BEV/E+E equivalente al generador patrón de margen alto del INTA [Ben08] -----	38
Figura 3-4 Esquema de un generador gravimétrico [Cha05] -----	40
Figura 3-5 Esquema de un generador coulométrico [Mac12] -----	41
Figura 3-6 Esquema de un tubo de permeación [Mck01] -----	42
Figura 3-7 Esquema de un generador de tubos de permeación [Vra07] -----	43
Figura 3-8 Esquema de generador de difusión -----	43
Figura 3-9 Esquema básico del sistema de enfriamiento/calefacción del espejo y del sistema de detección de señal óptica de un higrómetro de condensación -----	46
Figura 3-10 Esquema de cabeza de medida de un higrómetro de condensación (Fuente MBW AG) -----	47
Figura 3-11 Estudio de coeficiente de temperatura de higrómetros con cabezal de medida remoto. -----	49
Figura 3-12 Corrección del instrumento que muestra el efecto de la calefacción de la cabeza para instrumentos de gama alta en el margen de -10 °C a 50 °C. Los círculos y los triángulos están con la calefacción, apagada o encendida, respectivamente [Ben12c] -----	50
Figura 3-13 Esquema de un sensor de impedancia eléctrica [MIC04] -----	50
Figura 3-14 Esquema de medida de un sensor de humedad de tipo capacitivo -----	51
Figura 3-15 Evaluación de histéresis de un sensor de humedad de tipo capacitivo -----	52
Figura 3-16 Esquema de medida de un sensor de humedad de tipo capacitivo -----	53
Figura 3-17 Diagrama esquemático típico de un sensor electrolítico [Gei13] -----	54
Figura 3-18 Esquema de un sensor piezoeléctrico [MIC05] -----	55
Figura 3-19 Esquema de configuración de medición óptica de humedad en gas: 1-fuente de luz; 2-elementos de enfoque; 3-modulador; 4-chopper; 5-filtros ópticos; 6 muestras (aire, gas); 7-Celda de medida; 8-Ruta de medida; 9- detectores [Kor18] -----	58
Figura 3-20 Basic setup of tunable laser absorption spectroscopy (TDLAS). [Ban13] -----	59
Figura 3-21 Principio de funcionamiento de un cavity- ringdown spectrometer [TIG01] -----	60
Figura 3-22 Ejemplo de resonador QSR para medida de humedad [Und12]. Izquierda: los dos cuasi hemisferios; Derecha: ensamblado del resonado con control de caudal y temperatura -----	63
Figura 3-23 Ejemplo de resonador reentrante. Izquierda: interior de la cavidad, Derecha: circuito RLC equivalente [May03] -----	63

Figura 3-24 Ejemplo de resonador cilíndrico con tubo de muestra [Gom16]. Izquierda: cilindro con el tubo de muestra; Derecha: vista con los campos magnético y eléctrico -----	63
Figura 3-25 Componentes principales de un espectrómetro de masas APIMS [Tho02]-----	64
Figura 3-26 Diagrama de trazabilidad de un laboratorio de calibración de humedad con un generador de equilibrio termodinámico -----	65
Figura 3-27 Termómetro de resistencia de platino patrón de 25 Ω ROSEMOUNT 162CE-----	66
Figura 3-28 Manómetro de precisión RUSKA 6220-----	66
Figura 3-29 Puente de relación de resistencias ASL F18 -----	67
Figura 3-30 Resistencia patrón TINSLEY 5685A -----	67
Figura 3-31 Ejemplos de medidores de caudal, a) Rotámetro, b) Caudalímetro másico -----	68
Figura 4-1 Esquema de funcionamiento del generador de tubos de permeación KIN-TEK SP61WSD-S [Mck02]--	74
Figura 4-2 Esquema de operación de un tubo de permeación [Vra07] -----	74
Figura 4-3 Sistema de generación y medida-Serie 1: (1) PTG, (2) DPM, (3) DPMi, (4) Manómetro (5) Keithley 2010, (6) ASL F250 -----	76
Figura 4-4 Sistema de generación y medida-Serie 2: (1) PTG, (2) QCM, (3) DPMi, (4) CRDS -----	76
Figura 4-5 Esquema del sistema de generación y medida -----	77
Figura 4-6 Sistema de calefacción de tuberías: -----	78
Figura 4-7 Instalación de suministro de nitrógeno: (1) Tanque de N ₂ , (2) Gasificador, (3) Presión de suministro (10 bar), (4) Suministro de gas al Laboratorio-----	79
Figura 4-8 Concentración de humedad en el gas de referencia (Zero-Gas)-----	79
Figura 4-9 Sistema de medida de gas de referencia -----	80
Figura 4-10 Dependencia del secado de la línea con la temperatura ambiente -----	80
Figura 4-11 Monitorización línea seca de referencia antes y durante las medidas -----	81
Figura 4-12 Resultados obtenidos para la serie 1, en valores normalizados -----	83
Figura 4-13 Resultados obtenidos para la serie 2, en valores normalizados -----	84
Figura 4-14 Correcciones de los tres instrumentos en función de la concentración-----	84
Figura 4-15 Tiempos de respuesta QCM vs DPM, (0 a 245) ppb _v , valores normalizados a % del paso-----	85
Figura 4-16 Tiempos de respuesta QCM vs DPM, (100 a 120) ppb _v . valores normalizados a % del paso -----	85
Figura 4-17 Tiempos de respuesta QCM vs CRDS, (100 a 120) ppb _v , valores normalizados a % del paso-----	87
Figura 4-18 Tiempos de respuesta QCM vs CRDS, (245 a 0) ppb _v . valores normalizados a % del paso -----	87
Figura 5-1 Esquema elemental del generador THUNDER 4500 [THU02]-----	95
Figura 5-2 Diagrama funcionamiento generador 4500 (Modo Purga) [THU01] -----	96
Figura 5-3 Diagrama funcionamiento generador 4500 (Modo Generación) [THU01]-----	97
Figura 5-4 Descripción del sistema de generación y medida con generador 4500 -----	98
Figura 5-5 Montaje de calibración con generador 4500-----	99
Figura 5-6 Histórico de calibración en puntos fijos de TRPP 25 Ω n/s: 4035 -----	101
Figura 5-7 Histórico de calibración de manómetro RUSKA 6220 EEM-1144 -----	101
Figura 5-8 Histórico de calibración de Puente de resistencias n/s: 1181-7/313-----	102
Figura 5-9 Histórico de calibración Resistencia patrón 100 Ω n/s: 279643-----	103
Figura 5-10 Histórico de calibración caudalímetro ABB 16132B031BNA0AAS, EEM-1359-----	103

<i>Figura 5-11 Detalle de limpieza del espejo de un higrómetro MBW 373LX [MBW02]</i> -----	108
<i>Figura 5-12 Detalle de conexión del manómetro de presión diferencial para la medida de la caída de presión</i>	111
<i>Figura 5-13 Resultados de caídas de presión en los higrómetros calibrados</i> -----	111
<i>Figura 5-14 Histórico de calibraciones higrómetro MBW DP30 (EEM-1166)</i> -----	114
<i>Figura 5-15 Histórico de calibraciones higrómetro MBW 373 (EEM-1219)</i> -----	115
<i>Figura 5-16 Representación gráfica de resultados de calibraciones INTA-MBW en higrómetro EEM-1219</i> -----	117
<i>Figura 6-1 Esquema del medidor de humedad resonador cilíndrico de microondas</i> -----	121
<i>Figura 6-2 Fotografía del saturador inmerso en el baño</i> -----	122
<i>Figura 6-3 Esquema e imagen de la cavidad cilíndrica resonante de microondas</i> -----	123
<i>Figura 6-4 Diagrama en bloques del circuito de microondas</i> -----	124
<i>Figura 6-5 Ejemplo del coeficiente de transmisión como una función de la frecuencia: (..) datos experimentales (801 puntos) y curva Lorentziana ajustada (-)</i> -----	125
<i>Figura 6-6 Curva de equilibrio del sistema {CO₂ (0.60059) + C₃H₈ (0.39941)}: (□) puntos de rocío, (○) puntos de burbuja</i> -----	127
<i>Figura 6-7 Curva de equilibrio del sistema {CO₂ (0.80110) + C₃H₈ (0.19890)}: (□) puntos de rocío, (○) puntos de burbuja</i> -----	128
<i>Figura 9-1 Caudal en condiciones de medida (td+30) a un caudal tras el bote de condensado (23 °C) de 0.5 l/min a 1100 hPa</i> -----	147
<i>Figura 9-2 Caudal medido tras el bote de condensado (23 °C) a caudal constante del higrómetro de 9.5 l/min</i>	148
<i>Figura 9-3 Detalle del conexionado de las tomas de presión en los higrómetros</i> -----	149
<i>Figura 9-4 Detalle del transmisor de presión diferencial con válvula de 3-vías</i> -----	149
<i>Figura 9-5 Caída de presión en tres higrómetros MBW 373HX (Ref. C-410903)</i> -----	150
<i>Figura 9-6 Gráfica de la caída de presión entre entrada y salida del 373HX NS: 06-1112</i> -----	150

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Capacidades de medida y calibración del patrón nacional de humedad español	6
Tabla 1-2 Capacidades de calibración en humedad del LabTH acreditado por ENAC	6
Tabla 2-1 Coeficientes definidos para la expresión de Tetens [Tet30] adaptada por Haurwitz sobre agua y hielo.	21
Tabla 2-2. Coeficientes de Murray utilizados en la ecuación derivada de la de Magnus y Tetens [Mur67].....	21
Tabla 2-3. Resumen coeficientes para el cálculo de tensiones de vapor sobre agua [Nie03]	24
Tabla 2-4. Resumen coeficientes para el cálculo de tensiones de vapor sobre hielo [Nie03].....	24
Tabla 2-5. Coeficientes para la ecuación de Magnus para las formulaciones de presión de vapor sobre agua y hielo [Son90].....	26
Tabla 2-6. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Hardy [Har98]	26
Tabla 2-7 Coeficientes de f para la ecuación de Greenspan [Har98].....	29
Tabla 4-1 Características y valores del Tubo de Permeación KIN-TEK.....	75
Tabla 4-2 Descripción de los componentes del sistema	75
Tabla 4-3 Caudales de medida	82
Tabla 4-4 Secuencia de medidas en series 1 y 2	83
Tabla 4-5 Tiempos de respuesta (QCM vs DPM)	86
Tabla 4-6 Tiempos de respuesta (QCM vs CRDS).....	86
Tabla 4-7 Resultados de histéresis de QCM y DPM	88
Tabla 4-8 Resultados de histéresis de QCM y CRDS.....	88
Tabla 4-9 Cálculo de la incertidumbre de la concentración de referencia, $U(C)$	90
Tabla 4-10 Cálculo de la incertidumbre de la corrección del DPM	90
Tabla 4-11 Cálculo de la incertidumbre de la corrección del QCM y CRDS	90
Tabla 4-12 Cálculo de la incertidumbre de la corrección del QCM y CRDS	91
Tabla 5-1 Instrumentación para calibración de higrómetros en generador 4500.....	100
Tabla 5-2 Comparativa de tiempos de secado [Ste06]	104
Tabla 5-3 Materiales de tubo y racores.....	105
Tabla 5-4 Tiempos mínimos de secado en la calibración de higrómetros	106
Tabla 5-5 Configuración del generador 4500. Valores para saturación sobre hielo	109
Tabla 5-6 Criterio de aceptación de estabilidad y uniformidad de temperatura de saturación [INT04].....	111
Tabla 5-7 Criterio de aceptación y rechazo de la estabilidad de la presión de saturación y cámara [INT04]	112
Tabla 5-8 Valores obtenidos en la calibración del higrómetro MBW DP30 EEM-1166	113
Tabla 5-9 Valores obtenidos en la calibración del higrómetro MBW 373 EEM-1219.....	114
Tabla 5-10 Cálculo de la incertidumbre de la temperatura de punto de escarcha de referencia de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	116
Tabla 5-11 Cálculo de la incertidumbre de la corrección de punto de escarcha $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (higrómetro EEM-1219).....	116
Tabla 5-12 Comparación resultados de calibraciones INTA-MBW en higrómetro EEM-1219.....	117
Tabla 6-1 Pureza de los componentes y composición de las mezclas $\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$	126
Tabla 6-2 Datos de equilibrio de fase para el sistema $\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$	126

<i>Tabla 6-3 Diferencias de frecuencia para una variación de 1 g de agua /kg de aire.....</i>	<i>128</i>
<i>Tabla 9-1 Caudales de funcionamiento para cada generador</i>	<i>147</i>
<i>Tabla 9-2 Efecto de la caída de presión sobre la temperatura de rocío en las condiciones de uso bajo caudal constante de aire seco.....</i>	<i>148</i>
<i>Tabla 9-3 Valores calculados del caudal volumétrico.....</i>	<i>151</i>

NOMENCLATURA

Abreviaturas

AC	Corriente alterna
APIMS	Espectrómetro de masas de presión atmosférica ionizante (<i>siglas en ingles</i>)
ARM	Acuerdo de reconocimiento mutuo
ASL	Automatic Systems Laboratories
BEV / E + E	E+E Elektronik Ges.m.b.h.
BIPM	Oficina internacional de pesas y medidas (<i>siglas en francés</i>)
CC	Corriente continua
CCT	Comité consultivo de temperatura (<i>siglas en francés</i>)
CEM	Centro Español de Metrología
CIPM	Comité Internacional de Pesas y Medidas
CIPM-MRA	Acuerdo de Reconocimiento Mutuo - CIPM
CMC	Capacidad(es) de medida y calibración
CMyC	Centro de Metrología y Calibración
CRDS	Cavity- ringdown spectrometer (<i>siglas en ingles</i>)
CSIC	Centro Superior de Investigaciones Científicas
DP	Dew point (punto de rocío)
DPM	Dew point meter (medidor de punto de rocío)
DPMI	Industrial dew point meter (medidor de punto de rocío industrial)
EIT-90	Escala Internacional de Temperatura de 1990
EMRP	European Metrology Research Programme
ENAC	Entidad Nacional de Acreditación
FE	Fondo de escala
FP	Frost point (punto de escarcha)
FTIR	Espectros de infrarrojos por transformada de Fourier (<i>siglas en ingles</i>)
GUM	Guide to the expression of uncertainty in measurement
HTSHG	Generador de humedad patrón de alta temperatura (<i>siglas en ingles</i>)
IAPWS	International Association for the Properties of Water and Steam
INM	Instituto Nacional de Metrología
INRiM	Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica
INTA	Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial
IPTS-48	International Practical Temperature Scale of 1948
IPTS-68	International Practical Temperature Scale of 1968
IR	Infrarrojo

IRL	Industrial Research Ltd
ISCIH	Instituto de Salud Carlos III
ITS-90	International Temperature Scale of 1990
KCDB	Key Comparison Database
LabTH	Laboratorio de Temperatura y Humedad
LCOE	Laboratorio Central Oficial de Electrotecnia
LED	Light-Emitting Diode
LMRI-CIEMAT	Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
L-V	Líquido-Vapor
MBW	MBW Calibration AG
NIST	National Institute of Standards and Technology
NPL	National Physical Laboratory
OCMDP	Optical chilled mirror dew point
PID	Controlador proporcional, integral y derivativo
PSIn	Punto de Solidificación del Indio
Pt25	TRP de 25 Ω a 0 °C
Pt100	TRP de 100 Ω a 0 °C
PTAr	Punto Triple del Argón
PTHg	Punto Triple del Mercurio
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
PTFE	Politetrafluoroetileno o teflón (nombre común)
QCM	Microbalanza de cristal de cuarzo (<i>siglas en inglés</i>)
RBC	Resistance Bridge Calibrators
RMO	Regional metrology organization
ROA	Real observatorio e Instituto de la Armada
SI	Sistema Internacional de Unidades
STBY	Standby
TCE	Tricloroetileno
TDLAS	Espectroscopia láser de diodo sintonizable (<i>siglas en inglés</i>)
TERMOCAL	Laboratorio de Metrología y Calibración de Presión y Temperatura de la Universidad de Valladolid
TRP	Termómetro de Resistencia de Platino
TRPI	Termómetro de Resistencia de Platino Industrial
TRPP	Termómetro de Resistencia de Patrón
UV	Ultravioleta
UVa	Universidad de Valladolid
VIM	Vocabulario Internacional de Metrología

Símbolos

A	Área de las placas de un condensador / Absorbancia
atm	atmósfera, unidad de presión ¹
B'	Segundo coeficiente del virial
B_{aw}	Segundo coeficiente del virial cruzado
B_d	Segundo coeficiente del virial para el gas seco
B_w	Segundo coeficiente del virial para el agua
B_{mix}	Segundo coeficiente de la ecuación de virial de mezcla
C	Capacidad eléctrica / Concentración, en ppm _v
c	Velocidad de la luz
C'	Tercer coeficiente del virial
C_0	Concentración de la línea de referencia
C_F	Estado estacionario
C_i	Coeficiente de sensibilidad
C_{pv}	Capacidad calorífica de evaporación a presión constante
C_x	Capacidad calorífica o térmica resultante de un cambio de temperatura
D	Coeficiente de difusión / Distancia entre placas de un condensador
e	Presión de vapor de agua
$e(T)$	Presión parcial del vapor de agua a una temperatura, T
e'_s	Tensión de vapor de saturación 'efectiva'
e_i, e_{si}	Tensión de vapor de saturación sobre hielo
$e_s(T)$	Presión parcial del vapor saturada de agua a una temperatura, T
e_s, e_{sw}	Tensión de vapor de saturación sobre agua
f	Factor de no idealidad / Caudal a través del tubo de permeación
F	Constante de Faraday / Caudal de la dilución de gas seco
f_0	Frecuencia de resonancia de la cavidad vacía
f_{01}	Frecuencia de resonancia después de la transición de fase
f_{02}	Frecuencia de resonancia en fase homogénea
f_w	Frecuencia de resonancia con contenido de gas húmedo
H_i	Calor latente de la sublimación
H_v	Entalpía de vaporización
I	Intensidad de corriente eléctrica / Intensidad de luz
I_0	Intensidad de la luz incidente
J	Densidad de corriente de partículas

¹ $1 atm = 101325 Pa$

k	Factor de cobertura
$K(T)$	Permeabilidad de la membrana de un tubo de permeación
k_0	Inversa de la densidad molar de vapor de agua
l	Unidad de longitud
M	Peso molecular
M	Peso molecular de una sustancia
$m_{dry\ gas}, m_g$	Masa de aire seco de un gas
m_{N_2}	Masa de agua y nitrógeno
M_{N_2}	Masa molar de agua de nitrógeno
M_w	Masa molar de agua
m_w, m_v	Masa de vapor de agua
n	Tasa o pérdida de vapor de agua
n_a	Mol de aire seco
N_A	Número de Avogadro
n_w	Mol de agua
p, P	Presión
P_A, P_B, P_C	Presión parcial de un gas
p_c, P_c	Presión de cámara
ppb	Partes por billón
ppb_v	Partes por billón en volumen
ppm	Partes por millón
ppm_v	Partes por millón en volumen
ppm_v	Partes por millón en volumen
ppm_w	Partes por billón en peso
ppt	Partes por trillón
ppt_v	Partes por trillón en volumen
P_r	Presión de referencia
pr	Punto de rocío
p_s, P_s	Presión de saturación
P_{tot}	Presión total de una mezcla de gases
p_w	Presión parcial de vapor de agua
Q	Carga eléctrica / Caudal
q_i	Caudal
r	Relación de mezcla
R	Constante de los gases ideales
t	Unidad de tiempo / Temperatura
T	Temperatura

t_{90}	Temperatura EIT-90
t_c, T_c	Temperatura de cámara
t_d	Temperatura de punto de rocío (<i>dew</i> en inglés)
t_s, T_s	Temperatura de saturación
U	Incertidumbre expandida de medida
u_i	Contribución a la incertidumbre de medida
V_0	Volumen molar del gas ideal
V_c	Volumen de cavidad
V_s	Volumen de muestra
x_a	Fracción molar del aire en una mezcla saturada
x_w	Fracción molar de agua
Z	Factor de compresibilidad
$\%hr$	Unidad de humedad relativa
\dot{V}	Velocidad de flujo del gas de referencia a 0 °C y 1013.25 hP
$ S_{21}(f) $	Módulo del coeficiente de transmisión compleja
$ \overline{S_{21}} $	Módulo del coeficiente de transmisión compleja máximo

Símbolos griegos

α	Polarizabilidad molecular
$\alpha(\lambda)$	Absortividad molar
ϵ'_{r1}	Parte real de la constante dieléctrica después de la transición de fase
ϵ'_{r2}	Parte real de la constante dieléctrica en fase homogénea
ϵ	Permitividad del medio dieléctrico, o constante dieléctrica
ϵ''_{r2}	Pérdidas dieléctricas
ϵ_0	Permitividad en el vacío
ϵ_r	Constante dieléctrica
ϵ_{mix}	Frecuencia de resonancia de una cavidad
λ	Calor latente de evaporación
ρ	Densidad
ρ_{mix}	Densidad de mezcla
τ	Constante de tiempo, en s
σ	Sección transversal de absorción
ν_i	Grados efectivos de libertad
\wp	Polarizabilidad molar

Símbolos químicos

CO ₂	Dióxido de carbono
C ₃ H ₈	Propano
H ₂	Hidrógeno
LiCl	Cloruro de litio
Mg (ClO ₄) ₂	Perclorato de magnesio
N ₂	Nitrógeno
O ₂	Oxígeno
P ₂ O ₅	Pentóxido de difósforo
Pd	Paladio
Pt	Platino
SF ₆	Hexafluoruro de azufre

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN GENERAL.

MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción general

La metrología, es la ciencia de las mediciones y sus aplicaciones [CEM12]. Dicho de otra forma, la función de la metrología es estudiar, diseñar y establecer las técnicas de medición requeridas para alcanzar la incertidumbre necesaria, en los resultados de las mediciones.

Aunque, para la población en general, no es muy conocida, la palabra “metrología” y sus aplicaciones, está en contacto diario con nosotros, desde actividades comunes y corrientes a las cuales no prestamos atención como, un viaje recreativo, hasta aquellas de gran importancia que pueden afectar la vida, la salud y el medio ambiente; por ejemplo, en la medición de la presión arterial, la temperatura del cuerpo, análisis de laboratorios, fabricación de medicinas, etc.

¿Qué significa medir?

Medir es contar, comparar una unidad con otra, dar una valoración numérica, asignar un valor a propiedades y características de objetos, sustancias o fenómenos físicos, denominados magnitudes físicas como la longitud, el volumen, la temperatura, etc.

Las demandas en metrología están creciendo de forma constante, y es de esperar que crezcan más rápidamente en el futuro. Se puede considerar que los motores de este crecimiento son los siguientes: la mayor complejidad de la industria, que requiere mayores márgenes de medida y menores incertidumbres, la aparición de nuevas áreas tecnológicas, como la nanotecnología o la biotecnología, y el mayor valor reconocido a la metrología en disciplinas clásicas, tales como la medicina o la seguridad alimentaria, entre otros.

El papel de la metrología se hace realmente relevante cuando el proceso de medición es vital en algún tipo de transacción comercial, en aplicaciones militares, en aplicaciones en el campo de la salud, en la producción de medicinas o de alimentos, en la realización de pruebas para construcciones de ingeniería civil, en la realización de diagnósticos para descubrir la causa de algún problema eléctrico, en la realización de trabajos destinados al alcance del uso racional de la energía, en el monitoreo rutinario de los sistemas electromecánicos, mecánicos y electrónicos, en la verificación de límites de contaminantes del ambiente o valores de niveles de radiación, en el monitoreo permanente de las diversas magnitudes físicas que intervienen en los procesos de producción, y muy especialmente, en la realización de pruebas de calidad.

La metrología es esencial en la investigación científica, la cual constituye a su vez la base del desarrollo de la propia metrología. La ciencia se mueve continuamente hacia los límites de lo posible y la metrología fundamental se ocupa de los aspectos metrológicos de los nuevos descubrimientos. El contar con mejores herramientas metrológicas permite a los investigadores continuar con sus descubrimientos, y sólo aquellos campos de la metrología que aporten desarrollos, pueden seguir siendo colaboradores de la industria y de la investigación.

La metrología científica supone el nivel más alto de la metrología. Se ocupa del desarrollo, organización y mantenimiento de los patrones de medida, definiendo y materializando las unidades de medida, comprobándolas y manteniéndolas, y proporcionando al tejido industrial, agentes de I+D+i y a la sociedad en general la precisión e incertidumbre necesarias para el progreso de la misma.

En su rama fundamental el objetivo principal de la metrología es alcanzar el mayor grado de exactitud posible en la medida de cada magnitud en cuestión. En su rama aplicada se ocupa de la diseminación de la trazabilidad metrológica a través de la calibración.

1.1.1 Infraestructura metrológica nacional. El papel del INTA

La infraestructura metrológica española está formada por el Centro Español de Metrología (CEM) y los Laboratorios Asociados a él (en la actualidad ROA, I. Óptica-CSIC, INTA, LMRI-CIEMAT, LCOE e ISCIII). Todos ellos forman la cúspide de la pirámide metrológica nacional (Figura 1-1), donde se establecen y mantienen los patrones primarios de las unidades de medida correspondientes al Sistema Internacional de Unidades (SI), declarado de uso legal en España por Ley 32/2014, de 22 de diciembre, de Metrología (anteriormente Ley 3/1985).

La diseminación de las unidades de medida, desde el nivel primario hasta las mediciones realizadas en la industria, y usuarios finales, manteniendo una trazabilidad demostrable a los patrones nacionales, se realiza mediante la intervención de laboratorios de calibración acreditados por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC). Este conjunto de laboratorios, junto con la propia ENAC, constituye parte importante de la infraestructura metrológica española.

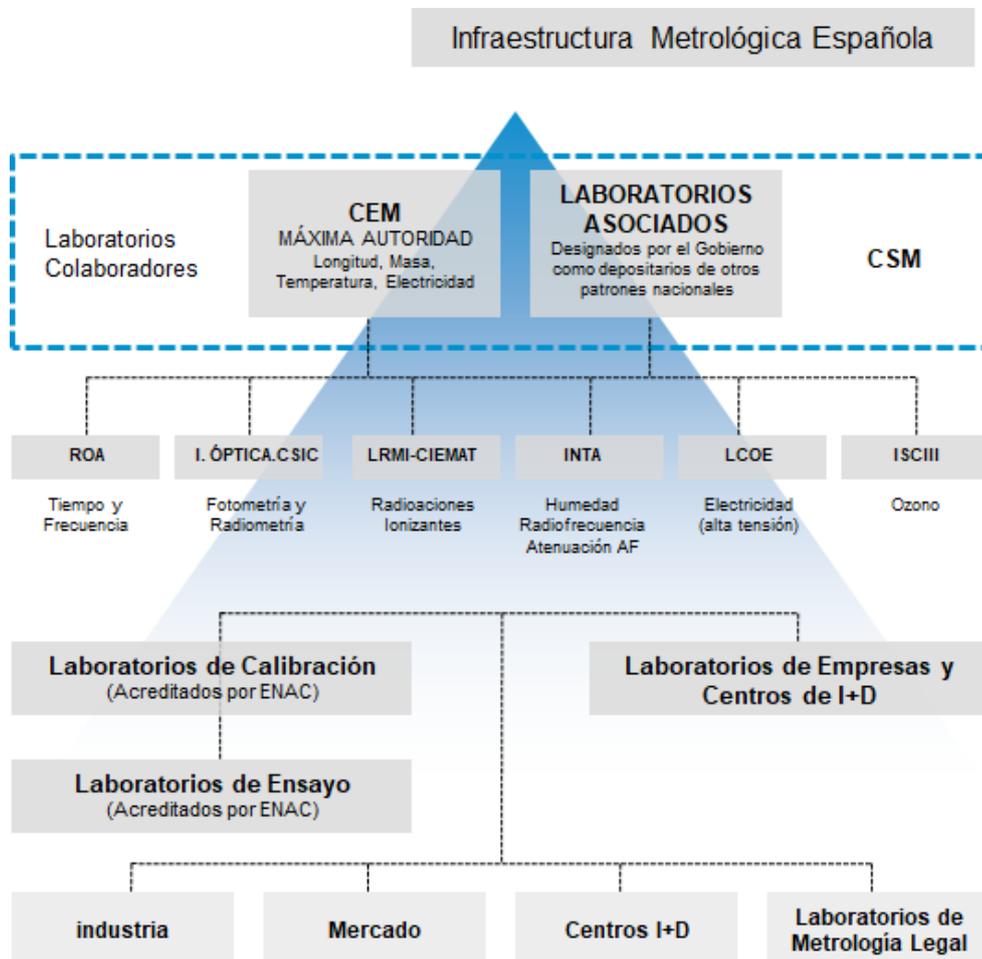


Figura 1-1 Infraestructura metrológica española

Como se observa en la Figura 1-1, el INTA forma parte de esta pirámide de trazabilidad, como laboratorio asociado al CEM, siendo depositario de los patrones nacionales de impedancia en

alta frecuencia, potencia eléctrica en alta frecuencia, ruido electromagnético en alta frecuencia, atenuación en alta frecuencia y humedad ².

La equivalencia internacional de los patrones nacionales, se garantiza mediante la participación, junto a otros Institutos Nacionales de Metrología, en comparaciones clave periódicas, tipo CCT y regionales, dentro del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo CIPM-MRA [BIPM2].

1.1.2 La medida de humedad en el INTA

La humedad es una de las magnitudes derivadas definidas en la Orden ICT/149/2020, de 7 de febrero, que declara que: “El patrón nacional de la magnitud humedad, es mantenido, conservado, custodiado y diseminado, bajo la supervisión y coordinación del Centro Español de Metrología, por el Centro de Metrología y Calibración del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial «Esteban Terradas». Está materializado mediante generadores termodinámicos de saturación con trazabilidad metrológica a las unidades básicas del Sistema Internacional, kelvin, kilogramo y metro. Estos generadores cubren el campo de temperatura de punto de rocío de -90 °C a -10 °C con saturación sobre una superficie de hielo, y de -10 °C a $+95\text{ °C}$ para saturación con respecto a agua, así como el campo de humedad relativa equivalente en el campo de temperatura ambiente de -40 °C a $+90\text{ °C}$.”

Para la materialización de la temperatura de punto de rocío se utilizan dos generadores de equilibrio termodinámico basados en el método de “dos presiones”:

- En el margen de temperaturas de -10 °C a $+95\text{ °C}$ para saturación con respecto a agua, se utiliza un nuevo generador de humedad patrón de alta temperatura (HTSHG), del mismo diseño básico que el generador BEV / E + E [Ben08].
- Para el margen temperaturas de punto de rocío de -75 °C a -10 °C con saturación sobre superficie de hielo (punto de escarcha), se utiliza un generador comercial modelo 4500 del fabricante THUNDER SCIENTIFIC.

Las calibraciones de temperatura de punto de rocío que realiza el INTA son recíprocamente aceptadas por todos los firmantes del MRA³ tras un complejo y reglamentado proceso de revisión que tiene en cuenta, además de información técnica, los resultados de participación en comparaciones clave internacionales. Dichas capacidades de medida y calibración están publicadas en el anexo C del ARM (<https://www.bipm.org/kcdb/>). En la Tabla 1-1, se muestran las CMC publicadas en dicho anexo [BIPM1].

La última línea de la tabla anterior, representa las CMC conseguidas con el nuevo generador HTSHG, y que fueron reconocidas y publicadas por el BIPM, tras el estudio realizado en la comparación con el antiguo generador comercial [Ben12].

² Orden ICT/149/2020, de 7 de febrero, por la que se modifica el anexo del Real Decreto 648/1994, de 15 de abril, por el que se declaran los patrones nacionales de medida de las unidades básicas del Sistema Internacional de Unidades; y la Orden ITC/2581/2006, de 28 de julio, por la que se definen los patrones nacionales de las unidades derivadas, del sistema internacional de unidades, de capacidad eléctrica, concentración de ozono en aire, flujo luminoso, impedancia en alta frecuencia, par de torsión, potencia en alta frecuencia, resistencia eléctrica, ruido electromagnético en alta frecuencia, tensión eléctrica, actividad (de un radionucleido), kerma (rayos X y γ), dosis absorbida, ángulo plano, densidad de sólidos, fuerza, presión, volumen, atenuación en alta frecuencia, humedad e intervalo de medida de alta tensión eléctrica (superior a 1000 V).

³ El Acuerdo de Reconocimiento Mutuo (ARM) del Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM) sobre patrones nacionales de medida y certificados de calibración y medida emitidos por los Institutos Nacionales de Metrología (INM), permite asegurar la equivalencia entre las medidas realizadas por éstos. Las capacidades de medida y calibración declaradas por cada INM o DI son incluidas en la base de datos de comparaciones clave del BIPM (KCDB).

Tabla 1-1 Capacidades de medida y calibración del patrón nacional de humedad español

Instrumento	Método de calibración	Margen de medida (°C)	Condiciones de medida	Incertidumbre (°C)
Medidor de punto de rocío	Medida en generador de humedad	-75 a < -70	Temperatura ambiente (23 ± 1) °C	0,15
		-70 a < -60		0,10
		-60 a < -10		0,05
Medidor de punto de rocío	Medida en generador de humedad	-10 a 60	Temperatura de cámara (0 a 100) °C	0,05
		> 60 a 70		0,10
		> 70 a 75		0,15
Medidor de punto de rocío	Medida en generador de humedad	0 a 95	Caudal continuo de gas < 5 l/min	0,05

Los patrones nacionales de humedad son mantenidos a través de comparaciones claves CCT, por ejemplo, CCT-K6 (en el margen entre – 50 °C y + 20 °C) y CCT-K8 (en el margen de 30 °C a 95 °C), en higrómetros de punto de rocío [BIPM1].

Por otra parte, el laboratorio de temperatura y humedad (LabTH) del Centro de Metrología y Calibración (CMyC) del INTA, está acreditado por ENAC en el área de temperatura y humedad [ENA21], para calibración de instrumentos de temperatura y humedad tanto en laboratorio permanente como en calibraciones en las instalaciones del cliente (in situ), bajo la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 [UNE17]. La Tabla 1-2 muestra un resumen de la capacidad de calibración de instrumentos de humedad dentro del alcance acreditado.

Tabla 1-2 Capacidades de calibración en humedad del LabTH acreditado por ENAC

Magnitud	Instrumentos	Campo de medida
Temperatura de punto de rocío	Higrómetros de punto de rocío	-75 °C a 95 °C
Humedad relativa	Higrómetros y transmisores de humedad relativa	(1 a 98) %hr (Desde -40 °C a 90 °C)
Temperatura en aire	Termómetros de lectura directa	-70 °C a 150 °C
Temperatura en aire	Cámaras climáticas	-70 °C a 150 °C
Humedad relativa	Cámaras climáticas	(5 a 98) %hr (Desde 1 °C a 90 °C)

Otra de las actividades relacionadas con la metrología del LabTH, es la participación y colaboración en proyectos de investigación en el campo de temperatura y humedad, como por ejemplo los que se citan a continuación:

- **EMRP ENG01 GAS (Characterisation of Energy Gases)** Caracterización de sensores de humedad relativa y temperatura de punto de rocío, basados en diferentes técnicas de medida. Medida de la humedad relativa en gas natural [EUR13].
- **EMRP ENV07 METEOMET (Metrology for pressure, temperature, humidity and airspeed in the atmosphere).** Caracterización en laboratorio de sensores ambientales de temperatura y humedad relativa, presión y velocidad del viento. Desarrollo de

instrumentación y automatización, necesaria para la realización de medidas en campo. Comparativa de distintos tipos de sensores [EUR15].

- **MEDA U.PIS15004 (Mars Environmental Dynamics Analyzer)**. Proyecto liderado por el Centro de Astrobiología (CAB, CSIC-INTA), en el que el LabTH se encarga de la caracterización y calibración de sensores térmicos (termopilas para medida remota de la temperatura del suelo de Marte, sensores de temperatura de contacto tipo TRP Pt1000 y Termopares tipo T, entre -190 °C y 40 °C).
- **DEPRISAc (Desarrollo de Patrones Primarios de Irradiancia Solar basados en Radiómetros Absolutos de Cavidad (ACR))**. Dentro del Programa Estatal de Fomento de la Investigación Científica y Técnica de Excelencia (Subprograma Estatal de Generación del Conocimiento), se participa en colaboración con el CIEMAT, y el proyecto trata sobre la medida de la radiación solar (o de la irradiancia solar) con alta precisión y baja incertidumbre.
- **EMPIR 20IND06 PROMETH2O (Metrology for trace water in ultra-pure process gases)**. Desarrollo metrológico para trazas de agua en gases de proceso ultrapuros. Mejora de las capacidades de medición y control de los procesos de fabricación altamente tecnológicos. Llamada 2020 de industria, concedido por EURAMET dentro del programa EMPIR integrado como parte del Horizonte 2020 [EMP21].

1.2 Motivación y objetivos

La humedad es el contaminante más grande que se puede encontrar en diferentes procesos tecnológicos clave, cómo, por ejemplo, procesado de gases ultra alta pureza, fabricación de semiconductores, procesos energéticos, aplicaciones espaciales y ensayos climáticos de todo tipo, entre otros.

El INTA, como Organismo Público de Investigación, has sido desde su creación, uno de los principales usuarios de instrumentación de medida, tanto en sus laboratorios de I+D+i como los de ensayo. El alto nivel de tecnología utilizada y desarrollada en los proyectos del Instituto, requiere asegurar la trazabilidad metrológica al Sistema Internacional. Para ello mantiene una capacidad de medida y calibración acreditada con reconocimiento de competencia técnica por tercera parte, incluso contribuyendo a la infraestructura metrológica nacional, donde sea coherente con su misión y objetivos.

A principios de los años 90, las necesidades de los laboratorios del INTA en el campo de la medida de humedad, en especial en los ensayos climáticos aplicados al sector aeronáutico y espacial, crecieron a medida que las grandes instalaciones se implementaron. Por otra parte, estaban los requisitos, menos exigentes, pero no menos importantes, de asegurar las condiciones ambientales de temperatura y humedad de los nuevos laboratorios y salas limpias.

Esto motivó la creación del laboratorio de humedad⁴ del INTA encuadrado en el entonces Área de Metrología y Calibración, que ya tenía una amplia tradición metrológica. El laboratorio empezó a desarrollar una capacidad de medida y generación de humedad, tras evaluar los distintos patrones nacionales y laboratorios de calibración principales en Europa y EE.UU. Esto culminó con la primera acreditación en España en este campo, por parte del organismo de acreditación del Reino Unido. La trazabilidad metrológica se obtenía de institutos nacionales de metrología punteros, como el NIST, PTB y NPL, a través de patrones de transferencia de

⁴ Tras una reestructuración interna, se convertiría en el actual laboratorio de temperatura y humedad

punto de rocío, basados en el método de condensación sobre un espejo enfriado y un generador híbrido que usaba la técnica de las dos presiones y dos temperaturas, combinado con el de mezcla de flujos, para cubrir con un solo generador, el margen de temperatura de escarcha/rocío de -75 °C a $+82\text{ °C}$.

Con esta acreditación se logró cubrir las necesidades, no solo del INTA, sino de los laboratorios de calibración y usuarios del sector público y privado. El siguiente paso, tras la firma de un convenio con el CEM, fue la puesta en marcha dos generadores de precisión comerciales, modificados sustancialmente para mejorar sus características e instrumentados con patrones que representaban el estado del arte, para obtener la mínima incertidumbre en el margen de -75 °C a $+75\text{ °C}$. Estos generadores fueron los primeros patrones nacionales de humedad de España y con esta capacidad se logró cubrir la gran mayoría de las necesidades del INTA y de la industria española durante varias décadas, pero no se podía ni extender su margen de punto de rocío ni reducir su CMC por sus propias limitaciones de diseño.

Las necesidades de los laboratorios del Instituto y de los clientes de los servicios de calibración han evolucionado considerablemente durante los últimos años y esto ha motivado la mejora de las capacidades de medida y calibración del INTA. Los cambios no solo se refieren a la mejora de incertidumbre y margen de temperatura de escarcha/rocío de los generadores originales, en aire/nitrógeno, sino también a la medida a más alta presión en estos y a la medida en otros gases, no compatibles con los generadores termodinámicos tradicionales.

Primero, se acometió la mejora del patrón nacional de humedad alta, que en la actualidad cubre el margen de temperatura de punto de rocío de -10 °C a $+95\text{ °C}$ con un generador de equilibrio termodinámico que permite una incertidumbre expandida de 50 mK en todo el margen y que cubre las necesidades actuales. Para dar este paso, fue esencial desarrollar técnicas de uso de los patrones de transferencia de punto de rocío de alta temperatura y protocolos para la validación y comparación del generador, con colaboración internacional, que culminaron con éxito y se documentan en [Vic17].

Tras una experiencia no satisfactoria con un generador de baja, diseñado con el NPL, se decidió realizar un estudio comparativo de medidores de humedad en gases, centrada en la medida de trazas de humedad, como condición necesaria para desarrollar las técnicas de medida, evaluar las características de los instrumentos disponibles [Ben12d]. Con la experiencia adquirida se podría definir el diseño de generador patrón necesario para su calibración. La aparición de nuevos baños de temperatura de baja temperatura adecuados, permitió retomar los trabajos y se adquirió un baño de baja y un saturador de alta presión, diseñado por el Instituto Designado y fabricante de higrómetros de punto de rocío, MBW. El equipo es de una generación posterior al indicado en [Wet18], de sección cilíndrica y diseñado para uso a alta presión. Con este generador se pretende cubrir el margen de baja humedad con un generador termodinámico operado a una presión, para aire/nitrógeno y su comparación con el generador de baja actual, en su margen de solape.

En cuanto a los primeros pasos en gases distintos a aire/nitrógeno, el INTA participó en una comparativa de medidores de humedad en gas natural en la que se aprovechó la experiencia obtenida en el estudio comparativo de medidores de trazas mencionado [Gar17]. Durante este proyecto, se identificó el potencial del resonador de microondas, empleado en otros campos de investigación de termodinámica, para ser empleado para la medida de humedad en otros gases [Gav14] y para determinar otras propiedades necesarias para establecer la referencia. Este

principio de medida se considera de especial interés para el INTA, porque se dispone de equipamiento y especialistas de radiofrecuencia y microondas en el mismo Centro.

Todo lo anterior motiva el trabajo realizado en esta tesis, con el objeto de disponer de los conocimientos y experiencia conducentes al diseño y validación final de la nueva generación de patrones nacionales de humedad. Se pretende no solo en la sustitución del actual patrón de humedad baja para uso en aire y nitrógeno hasta 1 MPa, sino el de un futuro patrón, basado en un resonador de microondas, para uso en otros gases.

Con todo esto, se establecen como objetivos específicos para esta tesis:

Estudio de los métodos de generación de humedad en gases que garanticen la trazabilidad metrológica de los patrones de humedad al Sistema internacional.

Estudio de los parámetros de operación, tiempo de repuesta, estabilidad a corto plazo e histéresis de los medidores de humedad de precisión en el rango de 1 $\mu\text{mol/mol}$.

Caracterización de patrones de transferencia de humedad en el margen de -75 °C a -10 °C de punto de escarcha, analizando la eficiencia de saturación.

Desarrollo de un higrómetro basado en una cavidad cilíndrica de microondas para la detección de puntos de rocío en diferentes gases a altas presiones. Este objetivo da comienzo al proyecto de investigación europeo “Metrology for trace water in ultra-pure process gases” [EMP21], en el que participan la UVA y el INTA.

1.3 Estructura de la tesis

En el capítulo 2 se enumeran las distintas ecuaciones disponibles para el cálculo de la tensión de vapor, temperatura de punto de rocío/escarcha y la determinación de los factores de no idealidad, pertinentes a los trabajos de esta tesis.

En el capítulo 3 se detallan los distintos métodos de generación disponibles, así como las técnicas de medida de humedad aplicables en la realización de la magnitud humedad. Se detallan las magnitudes a través de las cuales se asegura la trazabilidad metrológica al SI de los patrones nacionales de humedad.

En el capítulo 4 se acomete un análisis de varios analizadores de humedad para un margen de medida inferior a 1 $\mu\text{mol/mol}$. Se realizan estudios de tiempo de respuesta, estabilidad a corto plazo e histéresis de instrumentos de alto nivel de medida de humedad de precisión basados en tres principios de medida diferentes: condensación, microbalanza de cuarzo (QCM) y espectrómetro cavity-ringdown (CRDS), con el objeto de desarrollar las técnicas de medida necesarias y evaluar las características de los instrumentos disponibles.

En el capítulo 5 se describe la caracterización de dos patrones de transferencia, en un margen de -75 °C a -10 °C de punto de escarcha, en el generador de equilibrio termodinámico de dos presiones, actual patrón nacional de humedad baja. Se desarrolla la caracterización experimental de la eficiencia de saturación realizada con dos higrómetros de condensación. Se ponen de manifiesto las dificultades en la medida en los límites inferiores del margen evaluado y la necesidad de alinearse con el estado del arte en técnicas más novedosas en generación y medida encaminadas a la mejora de CMC y margen de medida de baja humedad. Este trabajo es necesario como paso previo a la validación metrológica del futuro patrón nacional de baja. Es esencial por dos motivos: (1) asegurar el funcionamiento correcto y determinar las contribuciones de incertidumbre de la nueva realización; y (2) asegurar la consistencia de los

resultados obtenidos con el patrón anterior y en su caso, determinar las diferencias para que los clientes que obtienen trazabilidad con el patrón anterior puedan evaluar correctamente sus históricos de deriva de sus patrones, ante una eventual diferencia significativa.

En el capítulo 6 se han realizado las medidas preliminares orientadas al desarrollo de un patrón de medida de humedad basado en técnica de medida de resonancia por microondas. Se ha caracterizado la sensibilidad de un resonador de microondas cilíndrico para la detección del punto de rocío, para ello se ha estudiado el cambio de fase de la mezcla $\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$, a altas presiones, con el objetivo de desarrollar un nuevo patrón de humedad. Se han implementado las modificaciones para su transformación en higrómetro y se ha caracterizado la sensibilidad en frecuencia a la humedad en gases.

En el capítulo 7 se explican las conclusiones de los trabajos realizados y se detallan los pasos siguientes para el diseño de la nueva generación de patrones nacionales de humedad, necesarios para adecuar la infraestructura metrológica nacional, a las necesidades de medida de humedad, tanto en los gases tradicionales en los laboratorios de humedad, como en gases de interés científico e industrial.

Capítulo 2

LA HUMEDAD

2.1 Introducción

La humedad es la presencia de vapor de agua en el aire (o cualquier otro gas), y afecta a muchas propiedades del aire y de los materiales en contacto con el mismo. El vapor de agua es un agente clave tanto en el tiempo como en el clima, y es un importante gas de efecto invernadero atmosférico. Las mediciones de humedad se utilizan siempre que sea necesario para evitar la condensación, corrosión, el moho, la deformación u otro deterioro de los productos, y es crítica en una gran variedad de procesos de fabricación, almacenamiento, secado, etc. Esto es muy relevante para alimentos, productos farmacéuticos, químicos, combustibles, madera, papel y muchos otros.

El término “humedad” se utiliza para referirse a la presencia de agua en un medio material independientemente de su estado (sólido, líquido o gas). Sin embargo, dependiendo de la fase del medio puede hacer referencia a dos conceptos:

- La cantidad de vapor de agua presente en un gas, históricamente referido sobre aire o nitrógeno, pero igualmente aplicable a cualquier otro gas. Por tanto, hace referencia al equilibrio termodinámico, es decir, al *equilibrio L-V* (líquido-vapor) del agua entre dos fases.
- La cantidad de agua que contiene una muestra o cuerpo sólido o líquido. Este valor se puede conocer sometiendo a la muestra a temperaturas próximas a 110 °C para evaporar dicho contenido en agua, y mediante diferencia de pesadas antes y después de dicha operación se puede conocer la cantidad de agua total que poseía el material.

$$\text{humedad relativa} = \frac{m_{hum} + m_{seca}}{m_{seca}} \cdot 100 \quad (\text{en \%hr}) \quad 2-1$$

En ocasiones, no toda la cantidad de agua presente en una muestra sólida es eliminada, por lo que se deberá hablar de *agua ligada o asociada*, mientras que el agua eliminada se denomina *agua libre*. También puede ocurrir que, durante el proceso de secado componentes más volátiles que el agua, presentes en el material también se evaporen, obteniendo medidas de humedad superiores en los sólidos evaluados. Ambos conceptos son interesantes en la industria alimentaria donde, por ejemplo, el agua ligada es la que no se congela por debajo de -20 °C, no está libre para actuar como solvente y no contribuye a la presión de vapor.

A lo largo de esta tesis se utilizará el primer significado, haciendo referencia al contenido de vapor de agua que contiene un gas, expresado en sus diversas formas. En este sentido, la higrometría es el campo de la metrología encargado del estudio y análisis de la medida de la humedad. Desde sus inicios, la mayoría los esfuerzos se centraron principalmente en estudiar el aire húmedo, es decir, una mezcla formada por una mezcla de aire seco y vapor de agua. La psicrometría, palabra procedente del griego y compuesto por las palabras “frío”, y “medición”, es una rama de la ciencia dedicada al estudio de las propiedades termodinámicas del aire húmedo y al efecto de la humedad atmosférica en los materiales y en el confort humano. Los diagramas psicrométricos son representaciones gráficas en dos dimensiones creados por familias de curvas trazadas a partir de las ecuaciones de estado, muy útiles para relacionar de forma rápida y sencilla múltiples propiedades a partir de tres magnitudes conocidas como, por

ejemplo: la presión, la temperatura y la humedad relativa. A continuación, se puede ver un ejemplo de un tipo de diagrama psicrométrico.

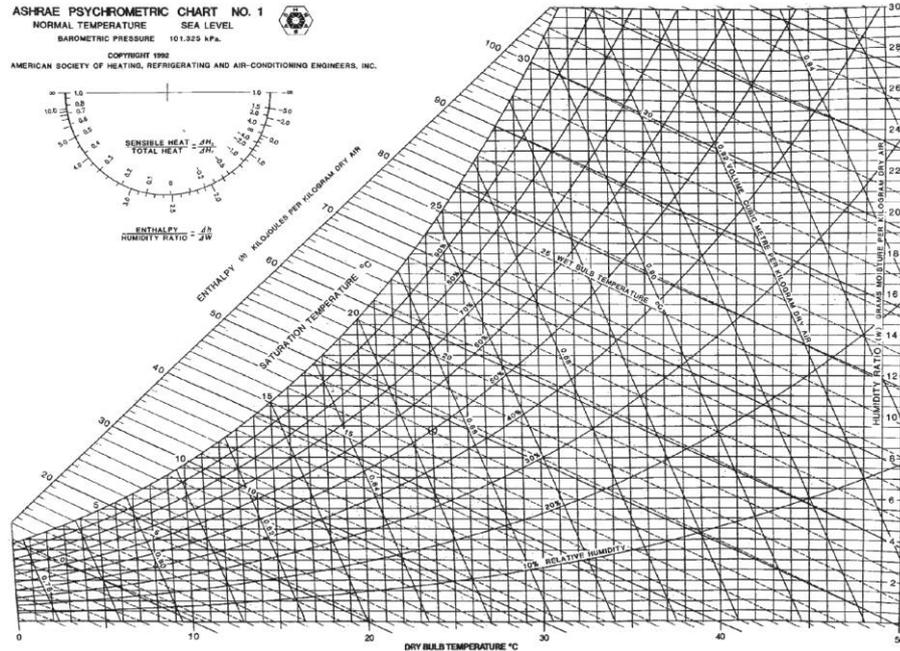


Figura 2-1 Ejemplo de un diagrama psicrométrico de tipo ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) que utiliza como variables independientes la temperatura seca (eje X o de "abscisas") y la humedad específica (kg vapor de agua / kg aire seco) representado a la derecha del gráfico [Kut15]

2.2 Definiciones

2.2.1 Fracción molar del agua

Teniendo en cuenta como como referencia el aire húmedo (considerado como una mezcla binaria de agua y aire), se puede definir la *fracción molar del agua* de una porción de gas húmedo que contiene n_w y n_a mol de agua y gas seco, como:

$$x_w = \frac{n_w}{(n_w + n_a)} \tag{2-2}$$

2.2.2 Presión parcial de vapor de agua

La *ley de Dalton* para una mezcla de gases A, B, C, etc., estipula que:

$$P_{tot} = P_A + P_B + P_C + \dots \tag{2-3}$$

Las presiones P_i , se denominan presiones parciales de los gases que componen la mezcla.

Por lo tanto, aplicando dicha ley, la fracción molar de vapor agua se calcula como, la relación de la *presión parcial de vapor de agua*, p_w , y la presión total. En higrometría, bajo cualquier condición de presión y temperatura, la presión parcial del agua se denomina comúnmente presión de vapor de agua, y se expresa como e .

Siempre que haya agua, ya sea en estado líquido o hielo, habrá vapor de agua en el aire o gas circundante. La medida en que dicho gas absorbe el vapor de agua depende de varios factores, pero el más importante es la temperatura. Por lo general, cuanto mayor es la temperatura de un gas, más vapor de agua puede contener. Para el caso de un gas saturado a temperatura t_s y presión p_s , la fracción molar de vapor de agua en condiciones de saturación, x_{ws} , se calcula usando la siguiente ecuación:

$$x_{ws} = \frac{p_{ws}}{P} = \frac{e_s(T) \cdot f(T, p)}{P} = \frac{e(T_s) \cdot f(T_s, p_s)}{P} \quad 2-4$$

donde: x_{ws} , es la fracción molar de vapor de agua en la mezcla saturada
 e_s , es la tensión de vapor de agua saturante para la sustancia pura a la temperatura de saturación, T_s , y expresado en unidades de presión. Se dice que dicho gas está saturado cuando contiene su capacidad total de vapor de agua
 P , es la presión total del sistema, en las mismas unidades que e_s
 f , es el factor de no idealidad

2.2.3 Factores de no idealidad

En los gases reales, su contenido de vapor de agua saturado bajo condiciones conocidas de presión y temperatura no se puede regir por las leyes de los gases ideales y, por tanto, no será el mismo que el del vapor de agua pura.

Para definir con la mayor exactitud el contenido de agua en gases, es necesario considerar la desviación del contenido de humedad de equilibrio de la dada por el cálculo ideal basado solamente en la presión de vapor del agua. Por esta razón, se creó el denominado factor de no idealidad, factor de corrección o mejora o en inglés *enhancement factor*, del vapor de agua. Este factor de corrección fue concebido para corregir esta falta de idealidad. Para las sustancias puras, $x_w = 1$, a presiones atmosféricas, el factor de no idealidad es la unidad.

La *presión de vapor de saturación* efectiva sobre agua o hielo en presencia de otros gases está relacionada con el ideal, por medio de la expresión:

$$e'_s = e_s \cdot f \quad 2-5$$

donde: e'_s es la tensión de vapor de saturación 'efectiva'
 e_s es la tensión de vapor de saturación ideal
 f es el factor de no idealidad

Este término está íntimamente relacionado con “*la concentración de vapor mejorada*” de Haar and Sengers:

$$f = \frac{x_w P}{e_s} = \frac{(1 - x_a) P}{e_s} \quad 2-6$$

donde: x_w, x_a es la fracción molar del vapor de agua y aire en la mezcla saturada.
 e_s es la presión de vapor saturado del agua pura a la temperatura de saturación.
 P es la presión total sobre la superficie de la fase condensada (agua o hielo), en las mismas unidades que e_s .

2.2.4 Definiciones de la humedad

Existen diversas formas de expresar la humedad, debido a la gran diversidad de métodos y tecnologías de medida utilizadas. A continuación, se indican las más importantes:

- Humedad absoluta, es la masa de vapor de agua presente por unidad de volumen de un gas a una determinada temperatura y presión. Expresada en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ o $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
- Tensión de vapor de agua, $e(T)$: es la presión parcial del vapor de agua en una mezcla de gases multicomponente. Tiene unidades de presión, Pa.
- Tensión de vapor saturante $e_s(T)$: el valor máximo tensión de vapor para un valor de temperatura dado.

A temperatura constante, la evaporación libre de agua o hielo de una superficie plana a un espacio que contiene agua llega a un equilibrio cuando la presión ejercida por el vapor de agua alcanza cierto valor máximo dependiente de la temperatura. En ese momento, el gas está saturado y a la presión a la que se produce el equilibrio se la denomina *tensión de vapor saturante*.

- Humedad relativa, expresada en %hr, indica cuánto de saturado está un gas en relación a su estado completamente saturado por el vapor de agua. Se define como la relación entre la presión de vapor real e , y la presión de vapor saturado e_s , a las mismas condiciones de presión y temperatura. Se expresa de la forma siguiente:

$$\text{humedad relativa} = \frac{e}{e_s} \cdot 100 \quad (\text{en \%hr}) \quad 2-7$$

La humedad relativa es una de las formas de expresión más utilizadas para la humedad de un gas. Se utiliza principalmente para sistemas o aplicaciones de aire húmedo, por lo que se usa con frecuencia en meteorología, climatología, acondicionamiento de instalaciones, etc.

- Relación de mezcla: se define como la masa de vapor de agua por unidad de masa de aire seco. Es adimensional, aunque puede venir expresado en g/kg.

$$r = \frac{m_w}{m_{dry\ gas}} \quad 2-8$$

donde: m_w , masa de vapor de agua

$m_{dry\ gas}$, masa de aire seco, es decir, del resto del gas

Es el único parámetro que es verdaderamente invariable para una mezcla de gas dada.

- Temperatura de rocío, que se define como, la temperatura a la cual la condensación comienza a ocurrir cuando un gas es enfriando a presión constante. Es, por tanto, la temperatura a la cual el aire saturado alcanza el equilibrio con el agua. Esta medida de la humedad se expresa en unidades de temperatura, comúnmente en °C.

Dependiendo de la naturaleza del condensado, se puede hablar de temperatura de rocío o escarcha, si el gas está saturado con respecto a agua o a hielo, respectivamente, por lo que en los higrómetros de condensación se deberá comprobar el tipo de condensado obtenido. A la hora de conocer la tensión de vapor del agua, se deberán aplicar las ecuaciones adecuadas para rocío (*dew*) o escarcha (*frost*), y lo mismo si lo que se desea es conocer la temperatura. La diferencia entre el punto de rocío y de escarcha varía

aproximadamente entre 1°C y 4°C para temperaturas de punto de rocío entre -10 °C y -50 °C.

- Humedad expresada en relación de volúmenes. Se expresa en partes por millón, ppm_v, y se puede obtener a partir de las presiones parciales, por medio de la Ley de Boyle⁵:

$$ppm_v = \frac{V_{water\ vapour}}{V_{dry\ gas}} \cdot 10^6 = \frac{P_{water\ vapour}}{P_{dry\ gas}} \cdot 10^6 \quad 2-9$$

La relación puede venir expresada de diferentes formas en función del denominador: volumen total del gas, otras como la fracción molar multiplicado por un millón, y otras relativas al volumen del gas seco (ecuación anterior).

Las partes por millón también pueden ser expresadas en unidad de masa, ppm_w. Dependiendo del denominador se pueden definir diferentes: masa total del gas, masa de vapor de agua por unidad de masa de gas seco (relación de mezcla, *r*, multiplicado por un millón); relativa a la masa del gas total o “húmedo” (humedad específica por un millón).

Combinando la ecuación anterior, con la ecuación 2-4, se obtiene una expresión que establece una relación entre la presión del vapor de agua a la temperatura del punto de rocío:

$$ppm_v = \frac{f(P, T_i) \cdot e_i(T_i)}{P - f(P, T_i) \cdot e_i(T_i)} \cdot 10^6 \quad 2-10$$

donde: T_i es la temperatura del sistema

P es la presión del sistema

e_i es la presión del vapor de agua a la misma temperatura. Si dicha temperatura es igual a la temperatura de saturación, es decir, temperatura de rocío/hielo, entonces: $e_i = e_s$

f es el factor de no idealidad

Por tanto, se debe especificar si viene expresado en masa o por unidades de volumen, y como está definido. A humedades muy bajas, pequeños cambios en la humedad implican cambios muy pequeños de ppm; mientras que, a humedades altas implican cambios muy significativos.

Otras definiciones de interés relacionadas con la higrometría son:

Absorción, retención de una sustancia, por ejemplo, agua o vapor de agua, por penetración dentro del volumen de un material.

Adsorción, retención de una sustancia, por ejemplo, agua o vapor de agua, como un estrato sobre la superficie de un material o en su interior.

Condensado, sustancia condensada como agua líquida o hielo producidos por condensación de vapor.

⁵ Demuestra que para un gas ideal a T_{cte} y n_{cte} , es decir, manteniendo la cantidad de gas: $p \cdot V = cte$

Temperatura de Condensación, temperatura a la cual se forma la condensación como líquido o sólido sobre gas húmedo enfriado.

Desorción, descarga de una sustancia que ha sido retenida por adsorción o absorción anteriormente.

Desecante, sustancia que ejerce una acción de secado por absorción, adsorción o reacción química sobre vapor de agua.

Temperatura de Bulbo Seco, medida de la temperatura del aire, normalmente asociada a una temperatura de bulbo húmedo ya partir de las cuales se obtiene un valor de humedad relativa.

Temperatura de Bulbo Húmedo, temperatura indicada por un termómetro recubierto por una mecha mojada e influenciada por la proporción de evaporación de la mecha.

Factor de no idealidad, factor de corrección por el que hay que multiplicar la presión de vapor saturante ideal, para obtener el valor verdadero teniendo en cuenta los efectos de la presencia y valor total de la presión de aire u otros gases.

Entalpía (de un gas húmedo), medida del total de energía de un gas húmedo, obtenido por la suma nominal de las entalpías del gas seco (calor perceptible) y del vapor (calor perceptible y calor latente).

Humedad relativa de equilibrio (de una sustancia), valor de la humedad relativa de un gas húmedo al cual no hay cambios en la estructura de la humedad para una sustancia dada.

Es una propiedad de una sustancia y se utiliza para indicar indirectamente o controlando la condición de sensibilidad a la humedad de ciertas sustancias, normalmente medida en un espacio cerrado.

Densidad de un gas, masa de un gas húmedo presente en la unidad de volumen del gas húmedo.

Gas húmedo, mezcla que contiene uno o más gases no condensables y uno o más condensables (Ejemplo: una mezcla de aire y vapor de agua).

Material higroscópico, material con tendencia a absorber vapor de agua.

Relación molar, relación del número de moles de una componente de un gas húmedo frente a la cantidad de gas seco presente.

Fracción molar, relación del número de moles de un componente en un gas húmedo al total de número de moles de gas húmedo presente.

Saturación, cuando una masa de aire contiene la máxima cantidad de vapor de agua admisible a una determinada temperatura, es decir, que la humedad relativa llega al cien por cien, el aire está saturado. Si estando la atmósfera saturada se le añade más vapor de agua, o se disminuye su temperatura, como ya hemos dicho, el sobrante se condensa. Cuando el aire contiene más vapor de agua que la cantidad que tendría en estado de saturación, se dice que está sobresaturado.

Punto de burbuja: Estado de un sistema líquido-vapor en equilibrio, en el que se inicia la formación de vapor saturado.

2.3 Ecuaciones

A continuación, se exponen distintas ecuaciones de interés que han sido utilizadas en el desarrollo del presente trabajo.

2.3.1 Tensión de vapor saturante

Se dice que el vapor de agua pura está saturado cuando existe un equilibrio termodinámico estable con una superficie plana de agua pura o hielo. Desde un punto de vista microscópico dicho equilibrio, a una temperatura fija, se traduce como un estado en el que hay un número constante de moléculas de agua en la fase de vapor. Eso significa que el proceso de evaporación y condensación se compensa, por lo que la tasa de evaporación es cero.

En este estado estable, la presión de vapor de agua pura se denomina presión de saturación, se denota por e_w o e_i para la saturación con respecto al agua o al hielo, respectivamente. Es función de la temperatura solamente, luego no depende de las cantidades de líquido y vapor presentes.

Un caso especial es que el vapor de agua sobre agua sobreenfriada (por debajo de 0 °C, a presión atmosférica), tratándose de un equilibrio metaestable.

Cuando el agua o el hielo se transforman en vapor, el sistema debe absorber calor. El calor total absorbido por la transformación de agua a vapor se llama calor latente de evaporación, λ , o entalpía de vaporización, H_v . Para el caso del hielo se denomina calor latente de la sublimación, H_i . La tasa de cambio en el calor latente de transformación con temperatura absoluta y a presión constante se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{dH_x}{dT} = c_{pv} - c_x \quad 2-11$$

Una forma de la ecuación diferencial que relaciona la presión de vapor de saturación, la temperatura absoluta y el calor de transformación latente es:

$$\frac{1}{e_{sx}} \frac{de_{sx}}{dT} = \frac{H_x}{RT^2} \quad 2-12$$

donde: C_{pv} es la capacidad de calorífica de evaporación a presión constante

C_x es la capacidad calorífica o térmica resultante de un cambio de temperatura

H_x es el calor latente de vaporización o sublimación

e_{sx} es la tensión de vapor saturado. El subíndice indica que es diferente para agua y para hielo

R es la constante de los gases ideales

Esta ecuación es una forma de la ecuación de Clapeyron-Clausius, que expresa la presión de vapor de saturación sobre agua o hielo en un sistema en el que dos fases de la misma sustancia están en equilibrio, en función de la temperatura y se obtiene como sigue:

$$e_{sx} = 10^{[c+(b/T)]T^a} \quad 2-13$$

$$\log e_{sx} = a \log T + \frac{b}{T} + c \quad 2-14$$

donde:

$$a = (c_{pv} - c_x)/(R \ln 10) \quad 2-15$$

$$b = [(c_{pv} - c_x)T_0 - L_{x0}]/R \quad 2-16$$

$$c = \log e_{x0} - a \log T_0 - b/T_0 \quad 2-17$$

A continuación, se muestran las ecuaciones finales, con los valores de sus constantes definidas para agua y para hielo.

$$e_{sw} = 10^{[23.5518 - 2937.4/(T+273)](T + 273)^{-4.92830}} \quad 2-18$$

$$e_{si} = 10^{[11.4816 - 2705.2/(T+273)](T + 273)^{-0.32286}} \quad 2-19$$

donde: T es la temperatura en °C.

e_{sw} es la tensión de vapor saturado sobre agua en mbar, o hPa

e_{si} es la tensión de vapor saturado sobre hielo en mbar, o hPa.

2.3.1.1 Magnus

La ecuación de Magnus ha sido ampliamente utilizada debido a su simplicidad y facilidad para la obtención de la tensión de vapor. Su expresión es la siguiente:

$$e(T) = a \cdot \exp\left(\frac{b \cdot t}{c + t}\right) \quad 2-20$$

Donde a , b , and c son constantes y t es la temperatura en °C. Para estas constantes ha habido diferentes valores publicados a lo largo de la historia. Algunos de los más importantes se desarrollan a continuación.

En 1930, Tetens redefine la fórmula de Magnus, de la forma siguiente [Tet30]:

$$e_s(T) = 0.611 \cdot \exp\left(\frac{17.27 \cdot t}{t + 237.3}\right) \quad 2-21$$

La ecuación de Tetens es una expresión empírica de la presión de vapor de saturación, en kPa, con respecto al agua líquida que incluye la variación del calor latente con la temperatura y fue adaptada por Haurwitz [Hau45] de la siguiente manera:

$$\log e_s = \frac{t \cdot u}{t + v} + w \quad 2-22$$

donde: e_s , es la presión de vapor saturado, en hPa.

t , es la temperatura en °C.

u , v , w son parámetros cuyos valores están resumidos en la siguiente tabla.

Tabla 2-1 Coeficientes definidos para la expresión de Tetens [Tet30] adaptada por Haurwitz sobre agua y hielo.

	Hielo	Agua
u	9.5	7.5
v	265.5	237.3
w	0.7858 (en hPa)	

En 1990 Sonntag redefinió la fórmula de tensión de vapor de Magnus, respecto a agua, entre -45 °C 60 °C [Son90]:

$$\ln e_w(t_{90}) = \ln 6,112 + \left(\frac{17.62 t_{90}}{243,12 + t_{90}} \right) \text{ (en hPa)} \quad 2-23$$

Y respecto a hielo entre -65 °C y $0,01\text{ °C}$ [Son90]:

$$\ln e_i(t_{90}) = \ln 6,112 + \left(\frac{22,46 t_{90}}{272,62 + t_{90}} \right) \text{ (en hPa)} \quad 2-24$$

Resumiendo, la ecuación de Magnus ha sido y es una de las ecuaciones más importantes para determinar las presiones de vapor debido a su simplicidad y reversibilidad.

2.3.1.2 Murray

Murray llevo a cabo dos líneas de trabajo. En primer lugar, aplicó la forma de las ecuaciones utilizadas por Magnus y Tetens, y la adaptó de forma más conveniente para la computación rutinaria [Mur67], donde los coeficientes a y b de Murray están relacionados con los de Tetens por medio de las expresiones siguientes:

$$a = u \cdot \ln 10 \quad 2-25$$

$$b = 273.16 - v \quad 2-26$$

Los coeficientes a y b de Murray que relacionan ambas expresiones, se indican la siguiente tabla:

Tabla 2-2. Coeficientes de Murray utilizados en la ecuación derivada de la de Magnus y Tetens [Mur67].

	Hielo	Agua
a	21.8745584	17.2693882
b	7.66	35.86

La segunda línea de desarrollo realizada por Murray fue modificar las expresiones de Goff y Gratch [GyG45] debido a su gran dificultad para computar, por medio de operaciones simples válidas para la presión de vapor de agua y hielo, mostradas a continuación, respectivamente [Mur67].

$$e_w(T) = a_1 \exp \left[b_1 \left(\frac{T_s}{T} \right) + c_1 \ln \left(\frac{T_s}{T} \right) + d_1 \exp \left(\frac{e_1}{(T_s/T)} \right) + f_1 \exp \left(g_1 \left(\frac{T_s}{T} \right) \right) \right] \quad 2-27$$

donde:

$$\begin{aligned}
 T_s &= 373.16 \text{ K} & d_I &= -7.02421852 \cdot 10^4 \\
 a_I &= 7.95357242 \cdot 10^{10} & e_I &= -2.61205253 \cdot 10^1 \\
 b_I &= -1.81972839 \cdot 10^1 & f_I &= 5.80691913 \cdot 10^1 \\
 c_I &= 5.02808 & g_I &= -8.03945282
 \end{aligned}$$

Y para hielo:

$$e_i(T) = a_1 \exp \left[b_1 \left(\frac{T_0}{T} \right) + c_1 \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) + \frac{d_1}{(T_0/T)} \right] \quad 2-28$$

donde:

$$\begin{aligned}
 T_0 &= 373.16 \text{ K} \\
 a_I &= 5.75185606 \cdot 10^{10} & c_I &= -3.56654 \\
 b_I &= -2.01889049 \cdot 10^1 & d_I &= 2.01889049
 \end{aligned}$$

Como se puede ver son modelos más complejos que los anteriores, con diferencias más importantes en función de la naturaleza del condensado (agua/hielo), pero sin embargo reducen la incertidumbre en hasta tres órdenes de magnitud.

2.3.1.3 Wexler (& Greenspan)

La ecuación de Wexler se basó en las nuevas y más precisas medidas de vapor de agua desde 25 °C hasta 100 °C [Sti69] y medidas altamente precisas del vapor de agua en su punto triple, según el artículo de Flatau [Fla92].

Wexler y Greenspan formularon la ecuación de cálculo de vapor de agua en la IPTS-48 en el margen de 0 °C a 100 °C [WyG71]. Más tarde, Wexler adaptó los coeficientes a la nueva escala de temperatura de 1968 [WyG76], y posteriormente amplió el trabajo sobre hielo [Wex77]. La fórmula de Wexler para el cálculo de la tensión de vapor tiene la siguiente forma:

$$e_s(T) = \exp \left(\sum_{i=1}^6 a_i \cdot T^{i-2} + a_7 \ln T \right) \quad 2-29$$

donde: e_s Greenspan la presión de vapor de agua saturado, en Pa.

T es la temperatura, en K.

a_i coeficientes tanto para agua como para hielo dados en la Tabla 2-3 y Tabla 2-4.

Wexler y Hyland redefinieron dos nuevas ecuaciones sobre agua y hielo en los márgenes de 0,01 °C hasta 200 °C y desde -100 °C a 0,01 °C, respectivamente [HyW73, WyH83]. Estas ecuaciones y sus coeficientes fueron publicados por Flatau en 1992 [Fla92].

Huang (1998) también publicó una actualización de la ecuación de Wexler, la cual requería conversiones entre la ITS-90 y la IPTS-68, por lo tanto, es inherentemente más compleja, pero no menos precisa que otras ecuaciones actualizadas.

2.3.1.4 Sonntag

Debido al gran reconocimiento internacional alcanzado por la ecuación de Wexler, Sonntag considera auto-consistente dicha ecuación, con conjuntos de datos bibliográficos sobre la IPTS-68. Mas tarde los coeficientes fueron actualizados a la ITS-90 [Son90], tanto para agua como para hielo, manteniendo la misma forma en ambos casos que la ecuación de Wexler (2-29). Los coeficientes actualizados se muestran en las Tabla 2-3 y Tabla 2-4.

2.3.1.5 Hardy

Hardy generó nuevos coeficientes para vapor de agua saturada en los márgenes de 0 °C a 100 °C sobre agua, y -100 °C a 0 °C sobre hielo. Llevó a cabo su tarea generando curvas de ajuste por medio de valores a intervalos de 1 °C desde -100 °C hasta 200 °C para agua, y desde -149,9 °C hasta 0,01 °C para hielo, trabajando en estos márgenes más grandes para extrapolar los resultados por debajo y por encima del mismo [Har98].

2.3.1.6 Wagner and Pruß

En 1987, Saul & Wagner [SyW87] desarrollaron una nueva fórmula para describir el vapor de agua saturada:

$$e_{ws} = P_c \exp \left[\frac{T_c}{T} \cdot (a_1\tau + a_2\tau^{1.5} + a_3\tau^3 + a_4\tau^{3.5} + a_5\tau^4 + a_6\tau^{7.5}) \right] \quad 2-30$$

donde: $P_c = 2.2064 \cdot 10^7$ Pa,
 $T_c = 647.096$ K (p y T crítica⁶ del agua, respectivamente)
 $\tau = 1 - T/T_c$
 a_i coeficientes que se muestran en Tabla 2-3.

Posteriormente, Wagner y Pruß actualizaron los coeficientes a_i para el cálculo de la tensión de vapor sobre agua [WyP93] y redefinieron la ecuación sobre hielo [WyP94]:

$$e_{is} = P_t \cdot \exp[a_1(1 - \theta^{-1.5}) + a_2(1 - \theta^{-1.25})] \quad 2-31$$

donde: $P_t = 611.657$ Pa, $T_t = 273.16$ K (p y T en el punto triple del agua, respectivamente)
 $\theta = T/T_t$
 Y los coeficientes: $a_1 = -13.9281690$ y $a_2 = 34.7078238$

Ambos estudios fueron ratificados por la *International Association for the Properties of Water and Steam* (IAPWS) en 1992.

2.3.1.7 IAPWS 2008

La ecuación de Wagner & Pruß sobre hielo fue reemplazada por la IAWPS en septiembre de 2008 por la siguiente expresión y sus coeficientes se encuentran en la última columna de la Tabla 2-4 [IAP08].

$$e = a_0 \exp \left(\theta^{-1} \sum_{i=1}^3 a_i \theta^{a_{i+3}} \right) \quad 2-32$$

⁶ Valor de la T crítica utilizada en las referencias de Wagner de 1993 y 1994. En la publicación de Saul, el valor utilizado como temperatura crítica del agua es 647.14 K.

2.3.1.8 Conclusiones sobre la formulación de la tensión de vapor saturante

Los coeficientes utilizados en las expresiones y modelos anteriores fueron resumidos en [Nie03], y se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 2-3. Resumen coeficientes para el cálculo de tensiones de vapor sobre agua [Nie03]

	Wexler (1976) [W&G76] IPTS-68	Sonntag (1990) [Son90] ITS-90	IAPWS 92 Wagner & Pruß (1993) [W&P93] ITS-90	Hardy (1998) [Har98] ITS-90
a_0	$-2.9912729 \cdot 10^3$	---	---	$-2.8365744 \cdot 10^3$
a_1	$-6.0170128 \cdot 10^3$	$-6.0969385 \cdot 10^3$	-7.85951783	$-6.028076559 \cdot 10^3$
a_2	$1.887643854 \cdot 10^1$	$2.12409642 \cdot 10^1$	1.84408259	$1.954263612 \cdot 10^1$
a_3	$-2.8354721 \cdot 10^{-2}$	$-2.711193 \cdot 10^{-2}$	-11.7866497	$-2.737830188 \cdot 10^{-2}$
a_4	$1.7838301 \cdot 10^{-5}$	$1.673952 \cdot 10^{-5}$	22.6807411	$1.6261698 \cdot 10^{-5}$
a_5	$-8.4150417 \cdot 10^{-10}$	---	-15.9618719	$7.0229056 \cdot 10^{-10}$
a_6	$4.4412543 \cdot 10^{-13}$	---	1.80122502	$-1.8680009 \cdot 10^{-13}$
a_7	2.858487	2.433502	---	2.7150305

Tabla 2-4. Resumen coeficientes para el cálculo de tensiones de vapor sobre hielo [Nie03]

	Wexler (1977) [Wex77] IPTS-68	Sonntag (1990) [Son90] ITS-90	Hardy (1998) [Har98] ITS-90	IAPWS (2008) [IAP08] ITS-90
a_0	---	---	---	611.657
a_1	$-5.6745359 \cdot 10^3$	$-6.0245282 \cdot 10^3$	$-5.8666426 \cdot 10^3$	-21.2144006
a_2	6.392547	$2.932707 \cdot 10^1$	$2.232870244 \cdot 10^1$	27.3203819
a_3	$-9.677843 \cdot 10^{-3}$	$1.0613868 \cdot 10^{-2}$	$1.39387003 \cdot 10^{-2}$	-6.1059813
a_4	$6.22157 \cdot 10^{-7}$	$-1.3198825 \cdot 10^{-5}$	$-3.4262402 \cdot 10^{-5}$	0.003333333
a_5	$2.0747825 \cdot 10^{-9}$	---	$2.7040955 \cdot 10^{-8}$	1.20666667
a_6	$-9.484024 \cdot 10^{-13}$	---	$6.7063522 \cdot 10^{-1}$	1.70333333
a_7	4.1635019	$-4.9382577 \cdot 10^{-1}$	---	---

A continuación, se muestran gráficos comparativos entre las diferencias del cálculo de la tensión de vapor definida por Sonntag (1990) y otras expresiones, para dos márgenes de temperatura [Nie03].

En estos gráficos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se observa claramente la incertidumbre sobredimensionada dada por Sonntag para $T < 273,15$ K, que utilizó la incertidumbre máxima de Wexler (basada en tres desviaciones típicas) [Lov09].
- Las diferencias entre el modelo de Hardy (1998) y Huang (1998) con respecto a Sonntag, son $< 0,1$ % desde -100 °C hasta 0 °C, e incluso inferiores a $0,01$ % desde 0 °C hasta 100 °C.
- Por otro lado, la curva de **Wexler** muestra el efecto de no corregir la temperatura debido al cambio de escala entre la ITS-90 y la IPTS-68.

- También se observa la gran diferencia de comportamiento entre las ecuaciones iniciales (como la de **Magnus**) y el resto de ecuaciones más modernas y con una mayor linealidad entre ellas para todo el margen estudiado.

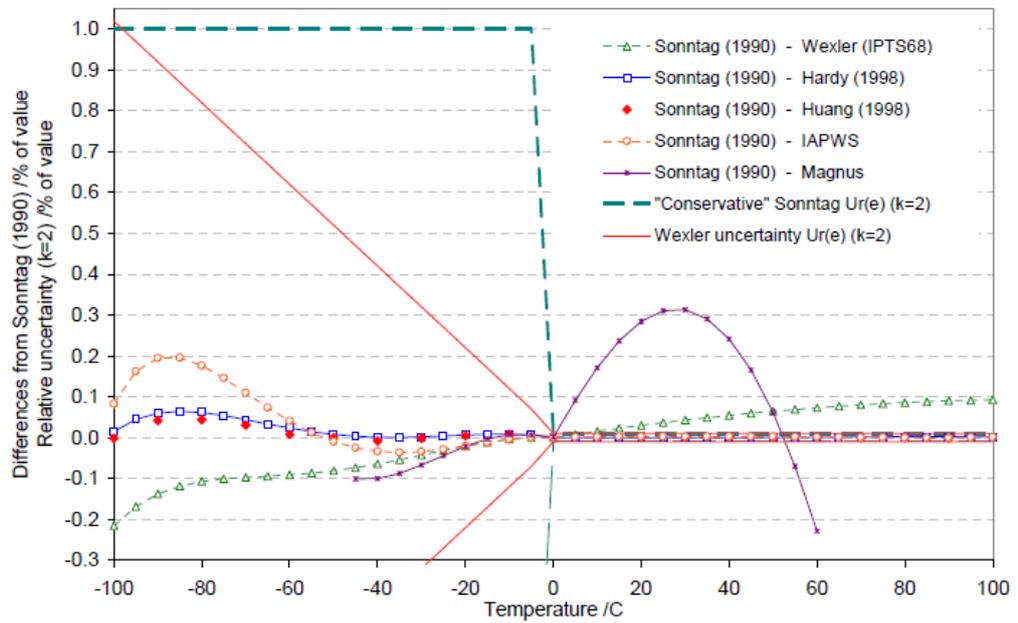


Figura 2-2 Comparación del cálculo de la tensión de vapor Sonntag-Otras expresiones (-100 a 100) °C [Nie03]

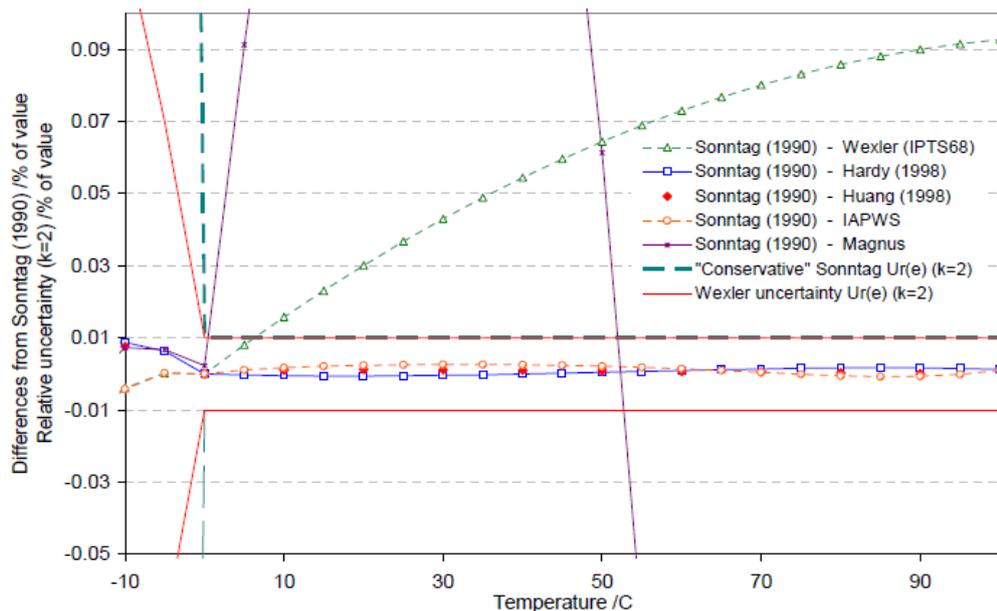


Figura 2-3 Comparación del cálculo de la tensión de vapor Sonntag-Otras expresiones (-10 a 100) °C [Nie03]

2.3.2 Temperatura de rocío/escarcha a partir de la tensión de vapor de agua

Todas las ecuaciones anteriores se usan para calcular la tensión de vapor de agua a una temperatura dada y conocida, es decir, a las temperaturas de rocío y escarcha. Sin embargo, si se conoce la presión de vapor saturado y se desea conocer la temperatura de saturación el problema se complica y se debe resolverse por iteración.

Para facilitar el cálculo, se desarrollaron ecuaciones inversas de los modelos anteriores, donde la temperatura fuese la variable explícita-dependiente, a una presión de vapor dada (variable independiente).

2.3.2.1 Magnus

La ecuación que pudo obtener la temperatura a partir de las presiones de vapor fue la ecuación de Magnus (ecuación 2-20), y es una de las formas más convenientes porque permite convertir fácilmente la temperatura y la presión de vapor de saturación en cualquier dirección.

La forma explícita de temperatura se escribe debajo y sus coeficientes se representan en la tabla de abajo:

$$T = \frac{c \cdot z}{b - z} \tag{2-33}$$

$$z = \ln(e/a) \tag{2-34}$$

Tabla 2-5. Coeficientes para la ecuación de Magnus para las formulaciones de presión de vapor sobre agua y hielo [Son90]

	T, °C	a	b	c	U _{e(T)} , %
Agua	-45 a 60	611.2	17.62	243.12	0.6
Hielo	-65 a 0.01	611.2	22.46	272.62	1.0

2.3.2.2 Bögel

En 1979, Bögel realizó una modificación a la ecuación de Magnus explícita produciendo un mejor ajuste, pero a expensas de una complejidad de cálculo mayor. Esta ecuación también tiene la ventaja de ser reversible para ambas magnitudes (temperatura de rocío y tensión de vapor saturado) [Ald96, Ald97].

$$T = \frac{d}{2} [b - z - (b - z)^2 - 4cz/d]^{1/2} \tag{2-35}$$

Donde z fue descrito en la ecuación 2-34.

2.3.2.3 Hardy

Hardy usó la ecuación de Wexler (2-29) actualizada a ITS-90 para crear un conjunto de datos tabulados: Los datos fueron ponderados y ajustados para una ecuación explícita de temperatura de rocío y escarcha con la misma forma para ambos casos [Har98]:

$$T = \frac{\sum_{i=0}^3 c_i (\ln e_s)^i}{\sum_{i=0}^3 d_i (\ln e_s)^i} \tag{2-36}$$

donde: T , es la temperatura de rocío o escarcha, en K
 e_s , es la tensión de vapor saturado, en Pa

Tabla 2-6. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Hardy [Har98]

Punto de rocío			
c_0	$2.0798233 \cdot 10^2$	d_0	1
c_1	$-2.0156028 \cdot 10^1$	d_1	$-1.3319669 \cdot 10^{-1}$
c_2	$4.6778925 \cdot 10^{-1}$	d_2	$5.6577518 \cdot 10^{-3}$
c_3	$-9.2288067 \cdot 10^{-6}$	d_3	$-7.5172865 \cdot 10^{-5}$

Punto de escarcha			
c_0	$2.1257969 \cdot 10^2$	d_0	1
c_1	$-1.00264612 \cdot 10^1$	d_1	$-8.2871619 \cdot 10^{-2}$
c_2	$4.6778925 \cdot 10^{-1}$	d_2	$2.3540411 \cdot 10^{-3}$
c_3	---	d_3	$-2.4363951 \cdot 10^{-5}$

2.3.3 Factores de no idealidad

Como se ha comentado anteriormente, para definir con la mayor exactitud el contenido de agua en gases, es necesario considerar la desviación del contenido de humedad de equilibrio de la dada por el cálculo ideal basado solamente en la presión de vapor del agua. Es por lo que se desarrollaron los factores de no idealidad.

Para una mejor comprensión del desarrollo de este apartado, tendremos que partir de las ecuaciones del virial. La primera ecuación del virial, como ecuación de estado para gases reales expresada como una serie de potencias expresado para la presión [Wex77], tiene la siguiente forma:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + \dots \quad 2-37$$

Donde: Z , es el factor de compresibilidad
 R es la constante de los gases ideales
 B' es el segundo coeficiente del virial
 C' es el tercer coeficiente del virial

Para la obtención de los factores de no idealidad, tiene especial importancia el segundo coeficiente virial cruzado, B_{aw} , que expresa los efectos de las interacciones entre una molécula de aire y agua [HyW73] y [Hir54]. En la bibliografía existen muchos trabajos para desarrollar diferentes márgenes de p y T , y diferentes precisiones.

Los trabajos más importantes fueron realizados por Hyland & Wexler [HyW73, Hy175], y por Wylie & Fisher (1996) [WyF96], los cuales estaban de acuerdo en los márgenes coincidentes con las incertidumbres declaradas.

Harvey y Huang, utilizaron resultados de la química cuántica computacional para la obtención del segundo coeficiente virial aire-agua B_{aw} , en el margen de temperatura de 173,15 K a 372,15 K, que compararon con resultados experimentales previos. Llegaron a la conclusión de que sus valores obtenían un excelente acuerdo con los resultados experimentales disponibles.

En la Figura 2-4 se muestra la comparación de dicho estudio: en línea continua sus resultados con la incertidumbre expandida apareciendo como sombreada, los valores (●) representan los resultados obtenidos por [HyW73], los valores (■) representan los resultados obtenidos por [Hy175], los valores (○) representan los resultados obtenidos por [WyF96] y la línea discontinua representa la correlación obtenida por Hyland y Wexler [HyW83].

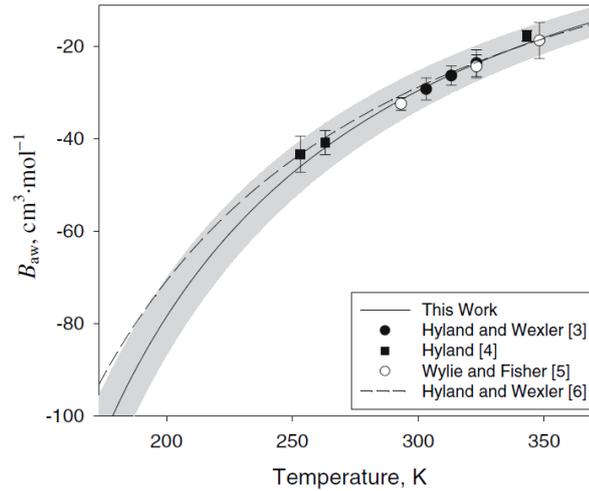


Figura 2-4 Valores Kyle calculados de B_{aw} comparados con datos experimentales y correlación previa. El sombreado representa la incertidumbre expandida de los valores obtenidos por [HyH07]

2.3.3.1 Greenspan

En 1976, Greenspan [WyG76] utilizó los datos coetáneos de correlaciones publicados por Hyland [Hyl75], para obtener una expresión para el cálculo de los factores de no idealidad, cuya forma deriva de la expresión de Goff [Gof49]. Dicho modelo consta de 8 coeficientes, definidos respecto la IPTS-68, y diferencia 3 zonas de equilibrio: sobre hielo, agua superenfriada y agua líquida.

$$f = \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{e_s}{P} \right) + \beta(t) \left(\frac{P}{e_s} - 1 \right) \right] \quad 2-38$$

Con:

$$\alpha = \sum_{i=0}^3 A_i t^i \quad 2-39$$

$$\ln \beta = \sum_{i=0}^3 B_i t^i$$

Donde: f es el factor de no idealidad
 e_s es la presión de vapor de saturación (dada en la ecuación 2-29)
 P es la presión en la misma unidad que e_s
 t es la temperatura en °C
 A_i, B_i son coeficientes que dependen del margen de temperatura y se indican en la Tabla 2-7

Esta ecuación cubre el margen de -100 °C a 100 °C, para presiones comprendidas entre 0,1 MPa y 2 MPa.

Hardy actualizó los coeficientes a la ITS-90 [Har98], aunque el uso de los coeficientes originales de Greenspan (basados en IPTS-68), aplicando la misma fórmula tanto para °C, como K, dando valores dentro de la incertidumbre original de Greenspan. En la Tabla 2-7, se muestran los coeficientes en el margen de -100 °C a 100 °C, basados en la IPTS-68 y en la ITS-90.

Wexler y Hyland actualizaron la correlación de Hyland de 1977 en 1983 [WyH83], y Hermann et al. revisó la correlación en 2009. Sin embargo, hasta la fecha simplemente ha habido diferentes revisiones sobre la ecuación de Greenspan, pero no existe una nueva ecuación con una aceptación general que prediga el cálculo de los factores de no idealidad con una precisión mayor.

La dependencia del factor de no idealidad con la temperatura es muy pequeña a presiones moderadas. Sin embargo, a presiones altas (2 MPa), esos errores despreciables se pueden convertir en errores de 15 ppm desde -50 °C hasta $+100\text{ °C}$, incluso superar los 50 ppm a -100 °C . En todo caso, la incertidumbre dada por Hyland es más de un orden de magnitud, por lo que estarían cubiertos.

El uso de la ITS-90 reduce de manera sistemática los errores computacionales en más de 2 órdenes de magnitud, lo que se traduce en:

- 0,2 ppm para el margen de -100 °C hasta -50 °C .
- 0,05 ppm desde -50 °C hasta 0 °C .
- 0,1 ppm desde 0 °C hasta -100 °C .

La estimación original de la incertidumbre relativa de Hyland se mantiene válida hoy en día.

Tabla 2-7 Coeficientes de f para la ecuación de Greenspan [Har98]

Sobre Agua	$-50\text{ °C} < t < 0\text{ °C}$		$0\text{ °C} < t < 100\text{ °C}$	
	IPTS-68	ITS-90	IPTS-68	ITS-90
A_1	$3.62183 \cdot 10^{-4}$	$3.62183 \cdot 10^{-4}$	$3.53624 \cdot 10^{-4}$	$3.53624 \cdot 10^{-4}$
A_2	$2.60553 \cdot 10^{-5}$	$2.6061244 \cdot 10^{-5}$	$2.93228 \cdot 10^{-5}$	$2.9328363 \cdot 10^{-5}$
A_3	$3.86501 \cdot 10^{-7}$	$3.8667770 \cdot 10^{-7}$	$2.61474 \cdot 10^{-7}$	$2.6168979 \cdot 10^{-7}$
A_4	$3.82449 \cdot 10^{-9}$	$3.8268958 \cdot 10^{-9}$	$8.57538 \cdot 10^{-9}$	$8.5813609 \cdot 10^{-9}$
B_0	$-1.07604 \cdot 10^1$	$-1.07604 \cdot 10^1$	$-1.07588 \cdot 10^1$	$-1.07588 \cdot 10^1$
B_1	$6.39725 \cdot 10^{-2}$	$6.3987441 \cdot 10^{-2}$	$6.32529 \cdot 10^{-2}$	$6.3268134 \cdot 10^{-2}$
B_2	$-2.6341 \cdot 10^{-4}$	$-2.6351566 \cdot 10^{-4}$	$-2.53591 \cdot 10^{-4}$	$-2.5368934 \cdot 10^{-4}$
B_3	$1.67254 \cdot 10^{-6}$	$1.6725084 \cdot 10^{-6}$	$6.33784 \cdot 10^{-7}$	$6.3405286 \cdot 10^{-7}$

Sobre Hielo	$-100\text{ °C} < t < 0\text{ °C}$		$-100\text{ °C} < t < -50\text{ °C}$		$-50\text{ °C} < t < 0\text{ °C}$	
	IPTS-68	ITS-90	IPTS-68	ITS-90	IPTS-68	ITS-90
A_1	$3.64449 \cdot 10^{-4}$	$3.64449 \cdot 10^{-4}$	$9.88896 \cdot 10^{-4}$	$9.8830022 \cdot 10^{-4}$	$3.61345 \cdot 10^{-4}$	$3.61345 \cdot 10^{-4}$
A_2	$2.93631 \cdot 10^{-5}$	$2.9367585 \cdot 10^{-5}$	$5.74491 \cdot 10^{-5}$	$5.7429701 \cdot 10^{-5}$	$2.94650 \cdot 10^{-5}$	$2.9471685 \cdot 10^{-5}$
A_3	$4.88635 \cdot 10^{-7}$	$4.8874766 \cdot 10^{-7}$	$8.90422 \cdot 10^{-7}$	$8.9023096 \cdot 10^{-7}$	$5.21676 \cdot 10^{-7}$	$5.2191167 \cdot 10^{-7}$
A_4	$4.36543 \cdot 10^{-9}$	$4.3669918 \cdot 10^{-9}$	$6.20355 \cdot 10^{-9}$	$6.2038841 \cdot 10^{-9}$	$5.01622 \cdot 10^{-9}$	$5.0194210 \cdot 10^{-9}$
B_0	$-1.0727 \cdot 10^1$	$-1.07271 \cdot 10^1$	$-1.04148 \cdot 10^1$	$-1.0415113 \cdot 10^1$	$-1.07401 \cdot 10^1$	$-1.07401 \cdot 10^1$
B_1	$7.61989 \cdot 10^{-2}$	$7.6215115 \cdot 10^{-2}$	$9.11735 \cdot 10^{-2}$	$9.1177156 \cdot 10^{-2}$	$7.36812 \cdot 10^{-2}$	$7.3698447 \cdot 10^{-2}$
B_2	$-1.74771 \cdot 10^{-4}$	$-1.7490155 \cdot 10^{-4}$	$5.14117 \cdot 10^{-5}$	$5.1128274 \cdot 10^{-5}$	$-2.68806 \cdot 10^{-4}$	$-2.6890021 \cdot 10^{-4}$
B_3	$2.46721 \cdot 10^{-6}$	$2.4668279 \cdot 10^{-6}$	$3.55087 \cdot 10^{-6}$	$3.5499292 \cdot 10^{-6}$	$1.53964 \cdot 10^{-6}$	$1.5395086 \cdot 10^{-6}$

2.3.3.2 Otros modelos

2.3.3.2.1 Alduchov

Desarrolló dos ecuaciones sencillas para describir el comportamiento de los factores de no idealidad sobre agua y hielo [Ald96], donde p está en hPa:

$$f_w(p) = 1.00071 \cdot \exp^{0.0000045 p} \quad 2-40$$

$$f_i(p) = 0.99882 \cdot \exp^{0.000008 p} \quad 2-41$$

Tienen errores relativos máximos de 0,0773 % (a 0 °C, 900 hPa) y 0,209 % (a -80 °C, 1000 hPa), respectivamente.

2.3.3.2.2 Bögel

Por otro lado, Bögel desarrolló el ajuste experimental más preciso del factor de no idealidad sobre agua:

$$f_w(p, t) = 1 + \frac{10^{-4} e_w(t)}{(273 + t)} \left[(38 + 173 \cdot e^{-t/43}) \left(1 - \frac{e_w(t)}{p} \right) - (6.339 + 4.28 \cdot e^{-t/107}) \left(1 - \frac{p}{e_w(t)} \right) \right] \quad 2-42$$

El máximo error relativo (sobre agua) fue del 0,088 %, disminuyéndolo el error relativo más de la mitad.

2.4 Conclusiones

A lo largo del capítulo se he realizado un recorrido por las ecuaciones más importantes desarrolladas a lo largo de la historia, para el cálculo de la tensión de vapor, temperatura de punto de rocío/escarcha y la determinación de los factores de no idealidad. Como se puede ver han ido modificándose a lo largo del tiempo, haciéndose más precisas.

Hasta 1990 se observan bastantes diferencias entre los modelos evaluados. Es a partir de la publicación de la EIT-90, cuando la mayoría de los avances se centran en actualizar coeficientes de las ecuaciones disponibles y mejorar sus incertidumbres [Mok12].

Para la medida de la tensión de vapor de saturación, las ecuaciones de Magnus (2-23 y 2-24) son ampliamente utilizadas para márgenes bajos y medidas de baja precisión. Para márgenes más altos y precisiones más altas, normalmente se utilizan las ecuaciones de Wexler (2-29).

En este trabajo se han utilizado las ecuaciones de Wexler [WyG76, Wex77] con los coeficientes de Sonntag [Son90], para la determinación de los valores de tensión de saturación, que obtuvieron un gran reconocimiento y aceptación internacional. Para la obtención de los factores de no idealidad se utilizan las ecuaciones de Greenspan [WyG76] con los coeficientes actualizados a la EIT-90 por Hardy [Har98], que actualmente se considera y se acepta como una de las más precisas para obtener dichos factores de no idealidad.

En la actualidad no existen medidas experimentales que avalen un cambio en el uso de las ecuaciones expuestas, en consonancia con lo establecido en [Mok12].

Capítulo 3

REALIZACIÓN DE LA MAGNITUD HUMEDAD

3.1 Introducción

El alto desarrollo de la instrumentación en el campo de la medida de humedad, y las nuevas exigencias de la industria en el campo de la higrometría, requiere de un alto nivel de exigencia a la hora de acometer con cierto rigor de precisión y exactitud, la calibración de instrumentos de medida de humedad, cada vez más complejos. Es por ello, que los INM y laboratorios de calibración deben de disponer de los mejores medios de generación y medida para satisfacer las necesidades del mercado y la industria.

Las nuevas prácticas metrológicas y la gran cantidad de instrumentación disponible están exigiendo a los INM y laboratorios de calibración una mayor capacidad de medida, unida a una mejora constante de sus incertidumbres.

Es necesario distinguir dos operaciones en la materialización de la magnitud de humedad (generación y medida). En este apartado se presentan los diferentes medios de generación y medida de humedad, según las técnicas aplicadas, márgenes de operación, etc.

En el apartado de generación se desarrollan diferentes métodos basados en diferentes principios como, el equilibrio termodinámico, gravimetría, técnicas de permeación y difusión, etc.

Respecto a métodos de medida se exponen diferentes técnicas tan diferentes como, impedancia eléctrica, condensación, resonancia por microondas, absorción, etc.

3.2 Métodos de generación

Existen diversos métodos de generación de humedad en función del fundamento utilizado para la generación precisa de un gas húmedo. Así mismo, también existen numerosas técnicas de detección y medida de la humedad en un gas. Dependiendo del margen de medida de humedad se podrán utilizar diferentes medios de generación y medida.

La Figura 3-1 muestra los márgenes de generación de humedad expresada en °C, para temperatura de punto de rocío y escarcha y en cantidad de sustancia (ppm, ppb). Aunque no se puede asociar una técnica de generación a un margen exclusivo según se indica en la figura, sí que existen métodos de generación más o menos establecidos dentro de diferentes márgenes, como se verá a continuación.

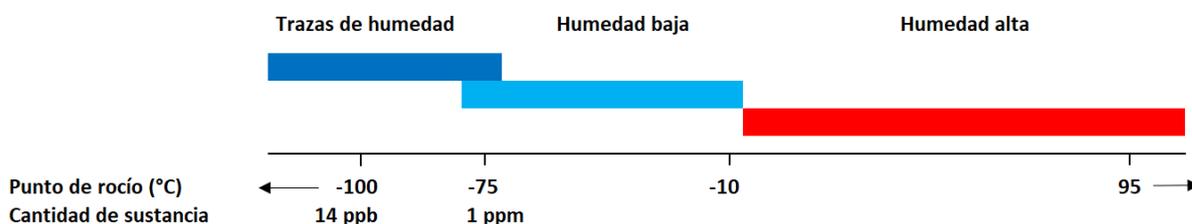


Figura 3-1 Márgenes de humedad expresados en punto de rocío y cantidad de sustancia

En un margen amplio de medida entre -90 °C y $+95\text{ °C}$ (humedad baja y alta), utilizando como gas aire o nitrógeno, la técnica más utilizada de generación es la de equilibrio termodinámico, con higrómetros de punto de rocío de espejo enfriado como métodos de medida. Para valores más bajos (trazas de humedad), y otros gases, se utilizan otras técnicas que se explican a lo largo de este capítulo como, por ejemplo, generadores de tubos de permeación, difusión, gravimétrico o coulométrico.

A continuación, se describen las técnicas de generación de humedad más utilizadas por los INM.

3.2.1 Generador de Saturación o Equilibrio Termodinámico

El generador de saturación más sencillo sería un simple burbujeador, que consiste en un recipiente lleno de agua o hielo (en una superficie plana horizontal) a una temperatura controlada, por el cual se hace pasar a través de él una corriente de gas seco. Dependiendo de la eficiencia del diseño, esto producirá un gas con un punto de rocío más o menos próximo a la temperatura del saturador. Es decir, si la eficiencia del saturador fuese del 100 %, el gas saldría completamente saturado a la temperatura de control del burbujeador. La propia presión de vapor está definida sobre una superficie plana de agua o hielo, lo que hace que en la práctica los diseños de estos generadores sean realmente más complejos.

Asociado a los generadores patrón, se encuentran los higrómetros patrón, comúnmente medidores de punto de rocío de espejo enfriado. Estos higrómetros son utilizados como patrones de transferencia, y se calibran de forma periódica sobre otros generadores patrón de humedad.

En el caso particular de la generación de la humedad, no es posible el desplazamiento del medio generador, propiamente dicho, para participar en ejercicios de intercomparación con otros INM. Esto se debe a las propias características de los generadores de saturación como, por ejemplo: grandes dimensiones de los baños termostáticos del saturador; complejidad, debido a la gran cantidad de elementos e instrumentos asociados a la medida de la humedad; fragilidad y sensibilidad, de la mayor parte de la instrumentación asociada.

Por ese motivo, gracias a los patrones de transferencia, es posible la conservación, el desarrollo y la comparación de los generadores patrón con cualquier INM del mundo. Además de participar regularmente en comparaciones internacionales, tanto claves como suplementarias, dentro la propia RMO e incluso a nivel mundial.

3.1.1.1 Funcionamiento

Este tipo de generadores están diseñados para calibrar medidores de punto de rocío y sensores de humedad relativa, utilizando una fuente estable de gas húmedo denominado, medio de transferencia, que tradicionalmente puede ser tanto aire húmedo como nitrógeno, proporcionando el medio para determinar su humedad con el higrómetro que se desea calibrar.

El esquema básico de este tipo de generadores consta principalmente de dos partes:

- Generación de la humedad, utilizando un saturador y algún medio para variar la humedad de salida. Existen 2 grupos:
 - o Sin mezcla de flujo: clasificados a su vez en una presión (1-P) [Cuc18], dos presiones (2-P) [Has77], dos (temperaturas) 2-T [Kit08].
 - o Con mezcla de flujo: donde la humedad generada dependerá de la relación de caudales de la línea seca y húmeda.
- Determinación de la humedad a través de:
 - o Caracterización de los generadores según diversas variables: temperatura, presión, caudal, etc., es decir, midiendo aquellas variables de proceso utilizadas en los modelos de ecuaciones descritas en el apartado 2.

- Medida directa utilizando un patrón de transferencia calibrado. Normalmente un higrómetro de condensación acorde al margen del generador.

A menudo es práctica habitual utilizar un higrómetro patrón como monitor para comprobar en todo momento el valor de humedad / punto de rocío generado, aunque el valor de referencia venga determinado por las ecuaciones indicadas anteriormente, en función de las variables medidas.

3.1.1.2 Generador de una presión (1-P)

Este tipo de generador primario funciona con el principio de saturar el gas a una temperatura determinada, relacionando directamente dicha temperatura con el punto de rocío generado. El gas saturado alimenta directamente al sensor o instrumento que se desea calibrar, normalmente a través de una cámara de medida.

En la práctica, este tipo de generadores trabajan en realidad a “dos temperaturas”, ya que el gas saturado una vez que sale del saturador es calentado para evitar cualquier tipo de condensación, y tener la certeza de que no exista ningún tipo de fuga que se traduzca en una fuente extra de adicción de agua (por flujo inverso de fuera a dentro del sistema de generación).

El punto clave de la medida es la temperatura de saturación. La presión generalmente se mantiene a presión atmosférica (ligeramente superior) y la caída de presión entre el saturador y el sensor bajo calibración se debe incluir como componente de incertidumbre. En cualquier caso, se debe estudiar y calcular cuál esa caída de presión y hacer una corrección del resultado. Si esto no se hiciese, la temperatura de rocío medida por los instrumentos sería menor que el valor nominal generado. Una evaluación minuciosa elaborada por el LabTH, del efecto de la caída de presión se sobre la temperatura de rocío se incluye en el Anexo I.

3.1.1.3 Generador de dos presiones (2-P)

Se basa en la saturación del gas a unas condiciones determinadas de presión y temperatura, y su posterior reducción de presión, mediante el uso de una válvula de expansión. La temperatura de punto de rocío incrementa con la presión y es conocida en el punto final de la saturación.

Las fases de este tipo de generadores son:

- En primer lugar, los generadores deberán estar asociados a diversos sistemas auxiliares para la generación/suministro de gas seco, presurizado y de caudal controlado.
- Presaturador: Necesario en generadores de margen alto de humedad. Es el elemento que da el aporte de agua necesario para el valor de humedad nominal requerido. Su objetivo es saturar el gas a unas condiciones de punto rocío ligeramente superiores a las del saturador, de tal forma que se garantice que el gas portador tiene toda la cantidad de agua necesaria para el valor nominal deseado.
- Saturador: Es el elemento principal del generador, el núcleo, donde se produce el contacto del gas seco con el agua/hielo hasta alcanzar el equilibrio termodinámico bajo unas condiciones de presión y temperatura perfectamente controladas, p_s y t_s , sumergiéndolo en un baño termostático para controlar la temperatura de saturación del gas.

Tanto el pre-saturador como el saturador utilizan sistemas de control de la temperatura, mediante baños termostáticos, sistemas de calefacción mediante resistencias traceadoras, etc.

Existen diversos diseños de saturadores, pero dependiendo de los márgenes de humedad los ejemplos más característicos podrían ser:

- Generadores de baja. Se compone de una torre de platos concéntricos, similar al esquema que siguen las torres de destilación/refinamiento tan típicas de la industria petroquímica. Consiste en una torre en cuyo interior existen diversos platos, o rebosadores, donde se encuentra el agua o hielo que será utilizado como aporte de humedad.

El gas portador es introducido en la torre y éste circulará por cada uno de los platos conectados “en serie” de tal forma que se va produciendo el equilibrio entre las dos fases, hasta que el gas es completamente saturado antes de salir del saturador. Las entradas y salidas del saturador dependerán del diseño, pero generalmente ambas se sitúan en la parte superior y el gas de entrada es enviado al plato inferior para iniciar su humectación.

Para diseñar un saturador se debe tener en cuenta el margen de humedad deseado, la superficie de contacto entre fases, tiempos de residencia y margen y régimen de flujo del gas (todo ello relacionado con el tiempo de secado del saturador).

- Generadores de alta. Es común el uso de condensadores (saturadores) de etapa múltiple y, generalmente, dispuestos en cascada, de tal forma que, las primeras etapas van acumulando agua (fenómeno que crece exponencialmente a medida que se generan temperaturas de rocío mayores) y cuando alcanzan un rebosadero el exceso de agua pasa a la siguiente etapa. El exceso de agua puede ser retirada con ayuda de un drenaje y la propia presión interna del sistema.

Trabajar con varias etapas aumenta la capacidad de retener condensado el saturador sin que pierda eficiencia para alcanzar el equilibrio, permitiendo así tener periodos de tiempo más largos logrando niveles de estabilidad mayores en la generación de la humedad.

El generador de alta del INTA [Ben08, Ben12] (modelo similar al del BEV/E+E) utiliza un pre-saturador, y un saturador (condensador) de 2 etapas (Figura 3-3).

- Válvula de expansión: Debidamente calefactada para evitar el enfriamiento por el efecto Joule-Thompson, es la encargada de reducir a la presión deseada, pero manteniendo la temperatura por encima del punto de rocío generado.
- Cámara: Es un elemento opcional dentro del sistema. Su presencia o no, dependerá del tipo de instrumentos que se deseen calibrar. Se utiliza para homogeneizar/estabilizar las condiciones de presión y temperatura deseadas en el punto de medida o calibración. La presión ya ha sido controlada con la válvula de expansión, y la temperatura se controla mediante un baño termostático que envuelve la cámara, y que puede ser el mismo que controla el saturador, como en caso del esquema de la Figura 3-2.

Este elemento es necesario cuando se desean calibrar equipos cuyo sensor va integrado al propio instrumento y se desean calibrar en humedad relativa a temperaturas diferentes

a la del laboratorio, aunque en otras ocasiones, el propio higrómetro muestrea del aire húmedo contenido en la cámara. Este elemento suele venir incorporado en modelos de generadores de humedad comercializados, como por ejemplo Thunder Scientific 2500.

En caso de no utilizarse, se refiere a las condiciones en el punto de medida del higrómetro de punto de rocío, es decir, la celda de medida, (temperatura de cabeza del higrómetro).

En la Figura 3-2 se muestran los componentes principales de un generador de dos presiones, con el flujo de gas a través de los mismos, y los puntos de medida de presión de saturación y de cámara.

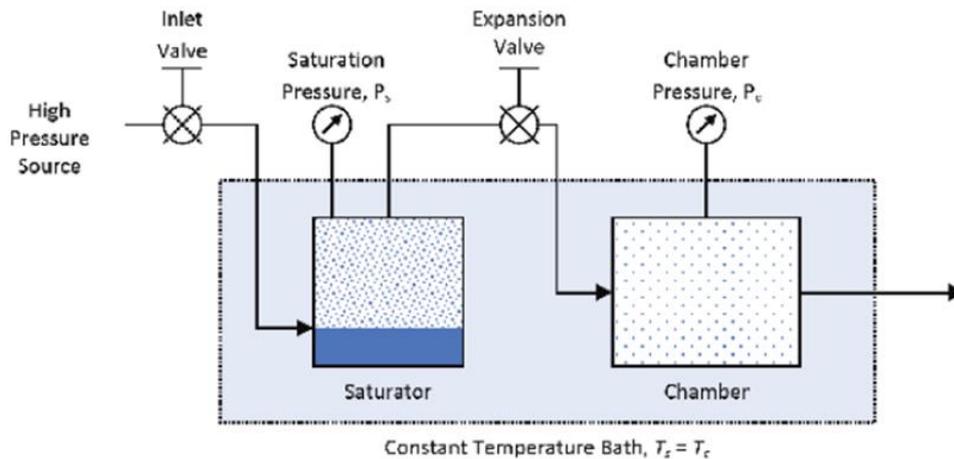


Figura 3-2 Esquema básico de un generador de 2-P [Har13]

El principio de funcionamiento del generador de dos presiones es el siguiente:

De acuerdo con la ley general de los gases, como la presión total del sistema cae, también lo hará la presión parcial del vapor de agua, luego se puede hallar el punto de rocío después de la reducción de presión. Partiendo de la ecuación del cálculo de la fracción molar del vapor de agua, a partir de la tensión de agua saturante y aplicando las correcciones necesarias para gases no perfectos (ecuación 2-4).

$$x_1 = x_2 \quad 3-1$$

$$\frac{e_{s1}(T_1) \cdot f(T_1, p_1)}{p_1} = \frac{e_2(T_2) \cdot f(T_2, p_2)}{p_2} \quad 3-2$$

Esta condición se cumplirá siempre y cuando no exista ninguna fuente de adición o pérdida de agua, ni procesos de condensación o evaporación a lo largo del mismo, entonces se puede determinar la humedad relativa o la temperatura de rocío medida una vez obtenida la presión de vapor:

$$e_2(T_2) = \frac{p_2 f(T_1, p_1)}{p_1 f(T_2, p_2)} e_{s1}(T_1) \quad 3-3$$

Si $T_2 = T_d$, es decir, el gas está saturado a la temperatura de rocío, T_d , la humedad relativa será del 100 %, entonces la ecuación anterior se puede reformular de la siguiente forma:

$$e_{s2}(T_d) = \frac{p_2 f(T_1, p_1)}{p_1 f(T_d, p_2)} e_{s1}(T_1) \quad 3-4$$

Mientras que si $T_2 \neq T_d$, entonces el gas no se llegará a saturar y su humedad relativa se calcula aplicando la ecuación 2-7.

$$\% hr = \frac{e_2(T_2)}{e_{s2}(T_d)} \cdot 100 \quad 3-5$$

En este caso, para el cambio de punto de rocío que se desea generar no es necesario variar la temperatura del saturador, por lo que el método es más rápido que el anterior. Mediante un control adecuado de la temperatura de todo el sistema de muestreo previo a los instrumentos de medida, se tiene un control total, sobre las condiciones de saturación del gas. No es necesario tomar tantas precauciones para evitar fluctuaciones en la temperatura, siempre que no se varíe la temperatura de control del saturador.

En la Figura 3-3 se muestra un esquema real de un generador de dos presiones [Ben08]. En ella se aprecian todos los componentes descritos anteriormente, y los puntos de medida de presión y temperatura del sistema, para la determinación de la temperatura de punto de rocío/escarcha.

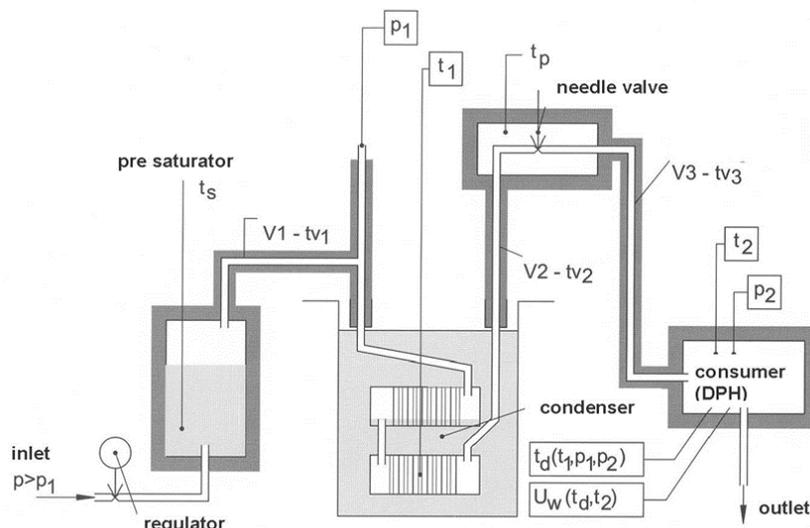


Figura 3-3 Esquema del generador BEV/E+E equivalente al generador patrón de margen alto del INTA [Ben08]

3.1.1.4 Generadores de dos temperaturas (2-T)

El principio de este generador consiste en humectar un gas a una temperatura dada hasta saturarlo, determinando la temperatura de rocío, y después utilizarlo a una temperatura más elevada. De esta forma, variando una o ambas temperaturas, es posible obtener el valor de humedad relativa o temperatura de rocío deseado.

El gas seco circula por un depósito (denominado saturador) que contiene agua (o hielo) introducido en un baño de temperatura controlada donde se añade vapor de agua al gas.

Una ventaja de este método es que tolera pequeñas fluctuaciones de caudal. Por el contra, una desventaja importante, es que es necesario cambiar la temperatura del baño del saturador para generar distintos valores de temperatura de rocío y por tanto es más lento que el generador de 2-P.

3.1.1.5 Generadores de mezcla de flujo

No consiste en un sistema de generación de humedad en sí, sino en una técnica utilizada por muchos generadores (independientemente de su tecnología) en combinación con otras técnicas. Actualmente existen diseños elaborados como, por ejemplo [Mey08], que combina la técnica de generación de 2-P y multiplexor de gases para aire.

El modo de funcionamiento consiste en una línea de gas seco la cual es humectada, independientemente del método utilizado para ello y, a continuación, dicha corriente de gas húmedo (línea húmeda) se mezcla con otra de gas seco (línea seca) en una cámara de mezcla obteniendo un valor de humedad deseado.

Dependiendo de la proporción de gas saturado y gas seco se obtiene un valor de humedad determinado, aplicando la expresión de relación de mezcla (ecuación 2-8). Por tanto, es necesario conocer los caudales en ambas líneas, luego será necesario el uso de medidores de flujo másico calibrados, además del resto de variables de control asociadas al método de humectación utilizado.

3.2.2 Generador Gravimétrico

Estos generadores se basan en el control de la relación de mezcla, r , (ecuación 2-8) de vapor de agua y el medio con el que se trabaje, generalmente aire o nitrógeno.

En el proceso de medida se separa el vapor de agua del aire seco. La masa de vapor de agua, m_v , en un volumen dado de aire húmedo es obtenido mediante la diferencia de pesada de un desecante químico ($Mg(ClO_4)_2$ y P_2O_5) antes y después de absorber el vapor de agua (método en discontinuo). Por otro lado, la masa de aire seco, m_g , se calcula a partir del volumen conocido del recipiente colector y la densidad del aire a la temperatura y presión medida.

El mismo principio de medida se puede utilizar en continuo para una corriente de gas húmedo. También existen instrumentos de medida de humedad que utilizan esta tecnología, denominados higrómetros gravimétricos. Esta tecnología se utiliza generalmente, para márgenes de humedad bajos, del orden de trazas de humedad.

En la actualidad se utilizan las balanzas de acoplamiento magnético, cuya función es mantener en equilibrio el peso de una muestra mediante un sistema de suspensión magnética que utiliza un imán de levitación y un imán de retención. El imán de levitación consiste en un imán permanente y el imán de retención consta de un electroimán que cuelga en el equilibrio. Por último, será necesario un sensor de posición en la parte de levitación y una unidad de control PID para controlar la fuerza electromagnética aplicada por el acoplamiento de suspensión. Esta tecnología es utilizada por INM y centros de investigación, en generadores de humedad de tubos de permeación [Cha05] y difusión, [Abe06].

Las medidas realizadas con este generador son complejas y requieren tiempos prolongados de estabilización, con limitaciones en márgenes de humedad bajos.

Algunos INM que lo han utilizado han sido el NIST y el NPL. El generador del NIST utilizaba una trampa de frío externa permitiendo medir fracciones molares 10 veces menores. El higrómetro utilizaba un método de interferometría láser junto con un pistón para aumentar la precisión de la medición de la masa de gas. El margen de medida del generador iba desde las 220 ppm (FP=-60 °C) hasta 0.31 ppm (DP=70 °C). En condiciones óptimas, su incertidumbre relativa está dentro del 0,09 % en la mayor parte de su margen.

El higrómetro gravimétrico se construyó con el propósito de verificar periódicamente el rendimiento de los generadores de humedad patrón del NIST de tipo termodinámico [Mey10]. A pesar de ello, también se puede usar como herramienta de investigación, por ejemplo, para ayudar a determinar las propiedades termofísicas del CO₂ húmedo.

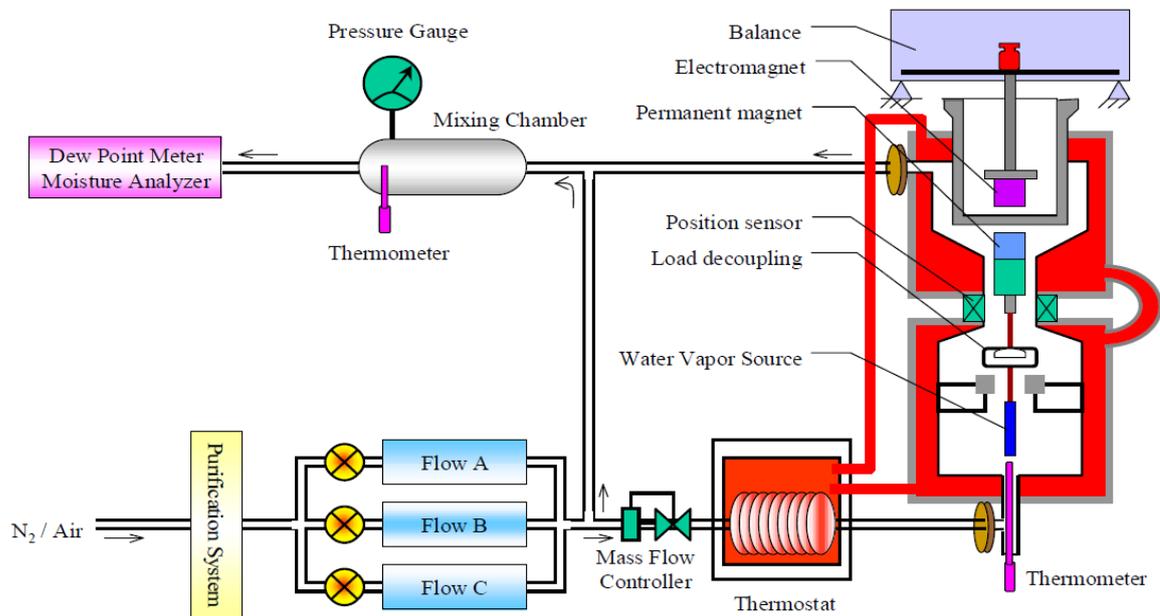


Figura 3-4 Esquema de un generador gravimétrico [Cha05]

3.2.3 Generador Coulométrico

El principio de medida de este generador se basa en la coulometría, combinado con una reacción catalítica. La coulometría es un método de análisis cuantitativo utilizado para determinar la cantidad de materia transformada durante una electrólisis mediante la medición de la cantidad de electricidad (en culombios) consumida o producida, de acuerdo con la ley de Faraday sobre la electrólisis. Utiliza el mismo principio de medida de los sensores electrolíticos, pero en este caso como principio generador.

A continuación, se indica un breve resumen de las etapas más importantes de este tipo de generador:

- Inicialmente, se genera una corriente de gas ultra seco (gas cero), circulando nitrógeno ultra puro a través de un sistema de purificadores y secadores de tamiz molecular.
- A continuación, se divide la corriente de gas seco en dos líneas: línea principal y línea parcial o secundaria de caudal pequeño de 5 l/h. Controlando el caudal de ambas líneas por medio de una válvula de aguja y un medidor de flujo másico.
- La línea secundaria atraviesa la celda electrolítica que consiste en un pequeño cilindro cristalino con dos electrodos de platino y una solución acuosa de ácido sulfúrico, como medio electrolítico. Debido a la electrólisis de agua se genera una cantidad definida de gases de hidrógeno y oxígeno y vapor de agua indeseable.

- Los gases generados atraviesan una trampa fría a -170 °C con el fin de retener el vapor de agua sobrante y, al mismo tiempo, evitar perder el O₂ generado. Para ello, se utiliza N₂ líquido.
- Se produce la recombinación del O₂ y H₂ en la cantidad deseada (medida) de vapor de agua mediante el uso de un catalizador de Pd/Pt a 190 °C, para reducir la adsorción del agua sobre la superficie del catalizador.
- Finalmente, el N₂ húmedo es añadido a la corriente principal, formando el gas de referencia.

En este caso la relación de mezcla, r , del gas húmedo producido, viene definida por la expresión:

$$r = \frac{m_w}{m_{N_2}} = \frac{M_w}{M_{N_2}} \frac{V_0}{z \cdot F \dot{V}} \quad 3-6$$

- donde:
- m_w y m_{N_2} es la masa de agua y nitrógeno
 - M_w y M_{N_2} son las masas molares de agua y nitrógeno
 - V_0 es el volumen molar del gas ideal
 - I es la corriente aplicada a la electrolisis
 - \dot{V} es la velocidad de flujo del gas de referencia a 0 °C y 1013.25 hPa
 - F es la constante de Faraday
 - z $z=2$ el número de cargas intercambiadas

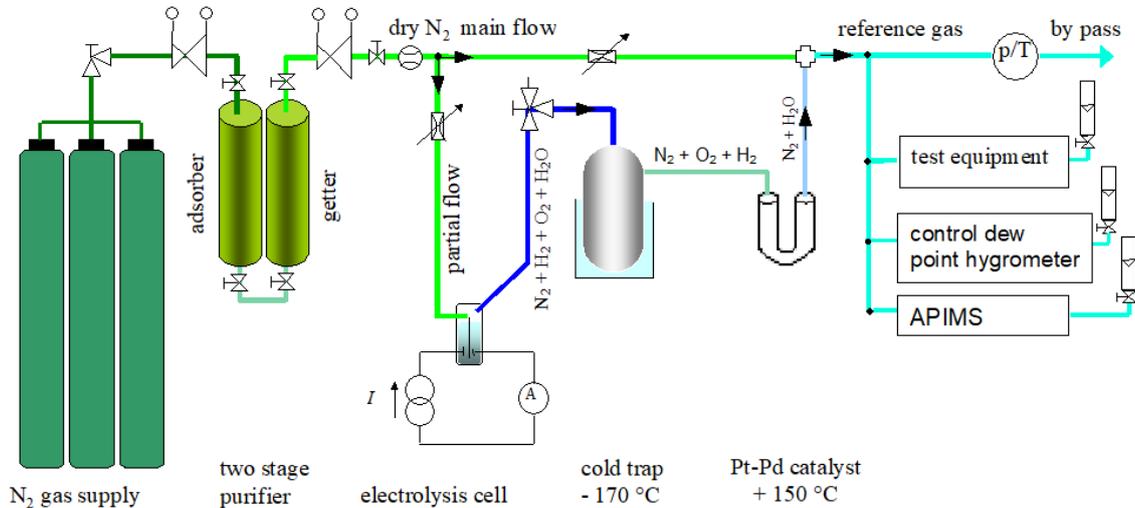


Figura 3-5 Esquema de un generador coulométrico [Mac12]

Algunas de las características principales de esta tecnología son:

- Construcción relativamente sencilla comparado con otros generadores.
- El caudal que atraviesa la celda electrolítica se mantiene constante, y se varía la corriente eléctrica (de 200 mA a 0,015 mA) para obtener la cantidad de vapor de agua deseado. Condiciones típicas de operación son: márgenes de caudal entre 1 l/min y 5 l/min y con un margen de presión de 1100 y 1500 hPa.
- Un margen típico de este tipo de generadores es de -20 °C a -90 °C, equivalente a una fracción molar de vapor de agua de 1000 ppm y 0,1 ppm, respectivamente. Sin embargo,

este principio de medida permitiría la construcción de equipos capaces de generar una temperatura de escarcha (FP) de hasta -105 °C ($x_v = 5$ ppb) [Mac12].

- El límite inferior de esta tecnología viene determinado por la tensión mínima necesaria para que se produzca la corriente de la electrolisis, así como por la el vapor de agua contenido por el “gas seco” [Mac12].
- La incertidumbre expandida en la generación de la humedad para el margen típico anterior está entre 0,5 % y 1 % de la concentración de vapor de agua generado para todo el margen, siendo su mayor contribución la aportada por la medida del caudal [Mac12].
- Para FP < -90 °C, la mayor componente de incertidumbre es la concentración de vapor de agua del “gas seco”, obteniendo incertidumbres expandidas de 0,6 ppb a 0,9 ppb (aprox. 10 - 20 %).

3.2.4 Generador de Tubos de Permeación

Utiliza el principio de la mezcla de flujos, pero la diferencia estriba en cómo se realiza la saturación/humectación del gas, que en este caso se realizada a través de un medio material permeable, denominado tubo de permeación.

Un tubo de permeación es un componente pequeño con una membrana permeable, generalmente de teflón, relleno con un contenido determinado de agua líquida. El vapor de agua pasa lentamente a través de la pared del tubo hacia el ambiente circundante, aportando cantidades muy pequeñas y estables de agua (del orden de ng/min o nl/min) al sistema de generación.

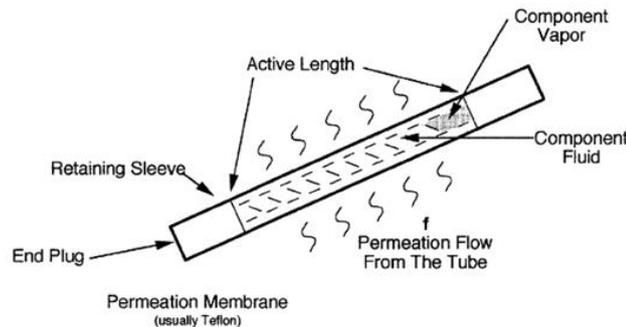


Figura 3-6 Esquema de un tubo de permeación [Mck01]

La ecuación que describe la velocidad de humectación de un gas mediante el uso de tubos de permeación viene definida por la expresión:

$$R = \frac{dm_w}{dt} = K(T) \frac{A dp}{d} \quad 3-7$$

- donde:
- $K(T)$ es la permeabilidad de la membrana
 - A es la superficie de permeación
 - dp es la diferencia de presiones parciales de vapor de agua a través de la membrana.
 - d es el espesor de la membrana

Esta fracción de caudal se unirá a la línea principal seca y a partir de la relación de caudales se obtendrá la concentración final de agua, que dependerá también de la tasa de pérdida de agua

del tubo de permeación, utilizando normalmente una balanza de acoplamiento magnético, para medir el índice de la pérdida de peso.

$$r = \frac{m_w}{m_{dry\ gas}} = \frac{R V_0}{M_{dry\ gas} \cdot V} \quad 3-8$$

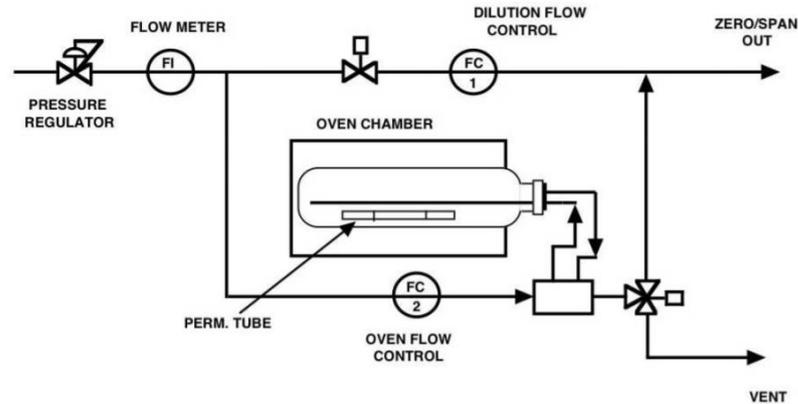


Figura 3-7 Esquema de un generador de tubos de permeación [Vra07]

El margen de humectación de esta técnica depende de cuatro factores:

- Características físicas de la membrana permeable.
- Permeabilidad del líquido a través de la membrana.
- Temperatura del tubo. El margen de temperaturas de trabajo dependerá del material con el que este fabricado el tubo, que normalmente no excederán los 80 °C.
- Diferencia de presiones parciales a través de la membrana.

3.2.5 Generador de Difusión

La difusión consiste en la transferencia de masa de una región a otra debido a un gradiente de concentración (la viscosidad es el transporte de momento debido a un gradiente de velocidad; y la conductividad térmica es el transporte de energía debido a un gradiente de temperatura). Todas ellas, son las denominadas “propiedades de transporte”.

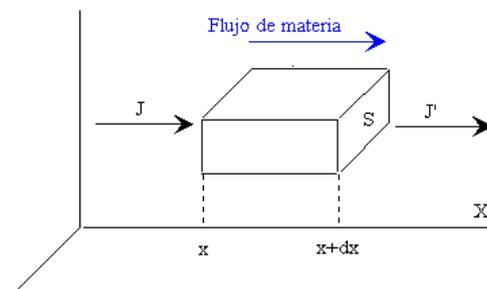


Figura 3-8 Esquema de generador de difusión

De acuerdo con la teoría cinética de los gases, los movimientos aleatorios de las moléculas permitirán que si existe una diferencia de concentración tenga lugar un flujo neto de la propiedad desde la concentración alta a la baja, hasta que estas se igualen. Desde un punto de vista macroscópico, éste fenómeno se produciría por una diferencia de densidades.

Se denomina J a la densidad de corriente de partículas, es decir, al número efectivo de partículas que atraviesan un área unitaria perpendicular a la dirección en la que tiene lugar la difusión por unidad de tiempo. La ley de Fick afirma que la densidad de corriente de partículas es proporcional al gradiente de concentración:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \quad 3-9$$

La constante de proporcionalidad se denomina coeficiente de difusión, D , y es característico tanto del soluto como del medio en el que se disuelve, el disolvente. Realmente, el coeficiente de difusión entre dos sustancias, D_{AB} , no es constante, sino que aumenta con la temperatura, es inversamente proporcional a la presión y es casi independiente de la composición. Existen diferentes ecuaciones empíricas que lo definen, pero la mayoría utilizan un modelo general que tiene la siguiente forma:

$$D_{AB} = \frac{KT^{3/2}}{PA} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad 3-10$$

Donde: D_{AB} = Difusividad de la mezcla AB
 A = Área de sección transversa
 K = Constante de proporcionalidad
 M = Peso molecular
 A y B , son la sustancia A y la sustancia B del sistema A/B
 T = Temperatura absoluta del sistema

Al mismo tiempo y, como es de esperar, el coeficiente de difusión varía de acuerdo con la movilidad de las moléculas, es decir:

- Gases $\approx 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$;
- Líquidos $\approx 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, es decir, mucho menores que los gases, ya que las moléculas de un líquido están muy cercanas entre sí en comparación con las de un gas (concentración de líquidos es mucho mayor). Por lo tanto, chocarán con más frecuencia y se difundirán con mayor lentitud. Además, y debido a esta proximidad de las moléculas, las fuerzas de atracción entre ellas tienen un efecto importante sobre la difusión;
- Sólidos ($10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) muy bajas, casi despreciables ya que el movimiento molecular tiene restricciones muy grandes.

La difusión es más compleja que el flujo viscoso o la transmisión de calor debido a la innovación de tener que operar con mezclas. En una mezcla que difunde las velocidades de los componentes individuales son distintas y existen varios métodos adecuados para promediar las velocidades de los componentes con el fin de obtener la velocidad local de la mezcla. La elección de esta velocidad local es necesaria para poder definir las velocidades de difusión. Por lo tanto, se debe estudiar detalladamente las definiciones de concentraciones, velocidades y densidades de flujo.

3.3 Técnicas de medida de humedad

A lo largo de la historia, se han desarrollado muchas técnicas para la medida de humedad en gases. Estas técnicas se basan en diferentes principios de medida y, debido a eso, la humedad puede expresarse en cantidades absolutas, tales como: contenido de agua en masa o volumen (ppm_w y ppm_v , respectivamente); temperatura de punto de rocío o escarcha; cantidad relativa como porcentaje de humedad relativa (%hr), etc.

Tradicionalmente, la medida de la humedad ha estado íntimamente ligada a la medida de la humedad del aire (y nitrógeno). A lo largo de la historia, múltiples tecnologías se han ido desarrollado en el campo de la medida de la humedad, algunas ampliamente conocidas y utilizadas en multitud de aplicaciones

Por otro lado, actualmente están apareciendo técnicas novedosas, pero con grandes perspectivas de futuro. Este avance en la diversas de tecnologías de medida de la humedad se debe, en parte, a la necesidad de medir dicha propiedad en matrices gaseosas diferentes al aire y al nitrógeno, y en condiciones que se alejan mucho de las condiciones atmosféricas o condiciones normales de un gas.

Por ello, debido a la necesidad de disponer de tecnologías de medida capaces de trabajar bajo las condiciones reales de uso y con un rendimiento óptimo para dicha aplicación, se están desarrollando nuevas y más complejas tecnologías de medida.

En la actualidad, se siguen utilizando tecnologías tradicionales pero adaptadas a condiciones de p y T más exigentes, y nuevas tecnologías, algunas de ellas aún en fase de desarrollo e investigación y otras, cuyo rendimiento ya ha sido ampliamente demostrado.

3.3.1 Técnicas tradicionales de medida de humedad

En este grupo se incluyeron las técnicas de humedad comúnmente utilizadas. Su uso está más o menos extendido en la actividad industrial y, en algunos casos, las técnicas iniciales fueron evolucionando hacia métodos más complejos y precisos, pero siempre basadas en el mismo principio de medida.

3.3.1.1 Higrómetros de condensación

Los higrómetros de condensación convencionales son los denominados, higrómetros ópticos de espejo enfriado (Optical chilled mirror dew point - OCMDP) o más comúnmente higrómetros de punto de rocío (Dew point meter – DPM).

Este tipo de higrómetros es el más ampliamente utilizado por los INM y laboratorios de calibración debido a su amplio margen de medida y su alta precisión.

3.3.1.1.1 Principio de operación

La medida de la humedad del gas que pasa por la celda de medida del higrómetro, se obtiene al producirse un fenómeno de condensación en una superficie por enfriamiento. La temperatura a la que se produce dicho fenómeno se mide y se traduce como temperatura de punto de rocío o escarcha (dependiendo de la naturaleza de la fase condensada, agua o hielo).

Cuando la masa de condensado en el espejo está en equilibrio con la muestra de gas circundante, la temperatura del espejo es, por definición, igual a la temperatura del punto de rocío / escarcha que coincidirá, por definición, con la temperatura de cambio de fase.

3.3.1.1.2 Descripción física

El esquema típico de la celda de medida consiste en una superficie (o espejo) en la que aparece condensación, acoplada a un sistema de detección óptica utilizado para controlar la temperatura del espejo, detectando la condensación a partir de cambios en la forma en que este último refleja o dispersa la luz. Ver Figura 3-9.

El sistema de detección óptico está formado por una fuente de luz, (LED), que emite una luz de alta intensidad sobre el espejo; un fototransistor o detector óptico es el encargado de recibir la cantidad de luz reflejada en el espejo. Se pueden producir dos posibles situaciones:

- Cuando no existe condensación sobre el espejo, la reflexión de la luz es mayor y, por tanto, la señal recibida por el detector también lo es.
- Cuando se produce condensación existe una mayor dispersión de la luz siendo menor la luz recibida por el detector.

Para minimizar errores en la medida es importante mantener limpia la superficie del espejo, con el objeto de evitar que sustancias diferentes al agua pueden producir contaminaciones que produzcan cambios en las propiedades de reflexión de la luz y por consiguiente alterar la temperatura del punto de rocío.

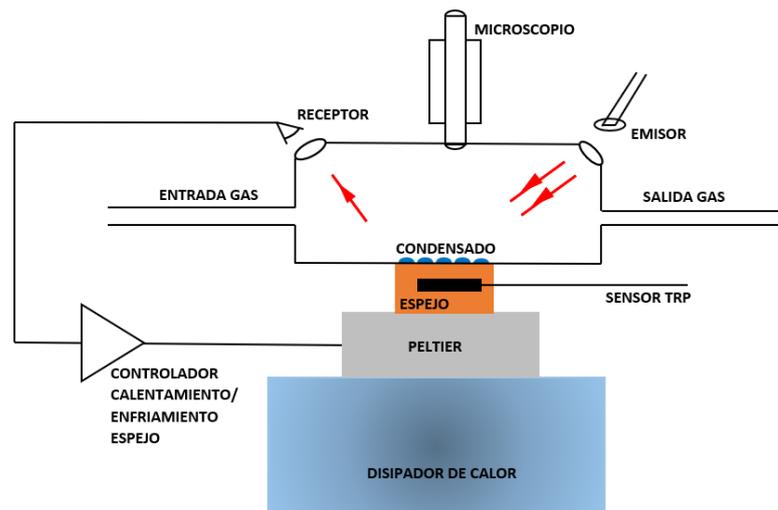


Figura 3-9 Esquema básico del sistema de enfriamiento/calefacción del espejo y del sistema de detección de señal óptica de un higrómetro de condensación

El material de construcción del espejo puede variar, pero siempre será un material metálico fácil de pulir y tratar e inerte, de tal manera que no pueda alterarse su configuración superficial debido a cualquier reacción química con el gas o cualquier material utilizado para su limpieza. Los higrómetros de espejo enfriado de primera generación tenían el espejo de cobre con un recubrimiento de oro o rodio.

Insertado en la parte posterior o interna del espejo se encuentran uno (o dos) termómetros de resistencia de platino (TRP) de miniatura (típico de los higrómetros fabricados por MBW) de 5 mm de longitud y 1,5 mm de diámetro) [Ben12b].

El espejo tiene su superficie pulida en contacto con el gas muestreado y la parte posterior en buen contacto térmico con un módulo termoeléctrico.

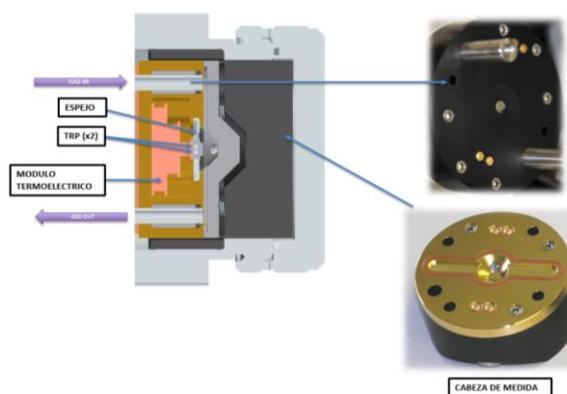


Figura 3-10 Esquema de cabeza de medida de un higrómetro de condensación (Fuente MBW AG)

El módulo termoelectrónico es uno de los elementos claves de la celda de medida y consiste en un pequeño dispositivo que utiliza el efecto Peltier para ser utilizado como sistema de refrigeración/calefacción. El efecto Peltier es una propiedad termoelectrónica que permite la creación de una diferencia térmica a partir de una diferencia de potencia. Sucede cuando una corriente se hace pasar por dos metales o semiconductores formados por materiales distintos y conectados en las dos “uniones de Peltier”. La corriente propicia una transferencia de calor de una unión a la otra: una se enfría mientras que la otra se calienta.

Una manera de entender cómo es que este efecto enfría una unión es notar que cuando los electrones fluyen de una región de alta densidad a una de baja densidad, se expanden (de la manera en que lo hace un gas ideal) y se enfría la región.

Otro hecho que hace aún más interesante a esta tecnología es que, al invertir la polaridad de la alimentación, se invierte también su funcionamiento; es decir: la superficie que antes generaba frío empieza a generar calor, y la que generaba calor empieza a generar frío. De esta forma el espejo se calentará y la capa de anterior de condensado desaparecerá, procedimiento que se utiliza para limpiar los espejos y generar una nueva capa de condensado.

Actualmente, los semiconductores suelen estar fabricados con telurio y bismuto para ser tipo P o N (buenos conductores de electricidad y malos del calor) y así facilitar el trasvase de calor del lado frío al caliente por el efecto de una corriente continua.

Su uso principal es el enfriamiento, ya que para calentar existen las resistencias eléctricas, que son mucho más eficientes para ese cometido. De esta forma, se evita el uso de costosos y voluminosos equipos de refrigeración adicionales. Además, se pueden utilizar dispositivos peltier de varias etapas incrementando así su capacidad de refrigeración.

Mediante el control de la potencia de refrigeración, se controla el espesor constante de rocío o escarcha formado.

Como sistema auxiliar podrá existir un pre-enfriamiento de la muestra del gas y de la cabeza de medida, con el fin de reducir la diferencia entre la temperatura de la cabeza de medida y el espejo.

3.3.1.1.3 Características y propiedades

A continuación, se presentan las principales propiedades, que hacen que este tipo de instrumentos de humedad sea uno de los más ampliamente utilizados en los INM y laboratorios de calibración como patrones de referencia en la medida de humedad:

- Amplio margen de medida: desde - 100 °C hasta + 95 °C, con altas precisiones (del orden de $\pm 0,030$ °C) y bajos valores de deriva a largo plazo.
- Puede trabajar a altas presiones (superiores a 10 MPa) permitiendo medir las propiedades reales de condensación de un gas en sus condiciones de trabajo. De esta forma se evita tener que realizar estimaciones, utilizando modelos de ecuaciones que describan el comportamiento de fases a diferentes p y T , introduciendo valores de condensación próximos a la presión atmosférica y cometiendo, por tanto, errores asociados a las ecuaciones del modelo utilizado y posiblemente debido a la extrapolación de los mismos.
- Como inconveniente puede señalarse que normalmente están diseñados para trabajar con aire o nitrógeno. Para su uso con otros gases, se requiere de algunas modificaciones en su diseño y fabricación.

3.3.1.1.4 Magnitudes de influencia en la medida

Las principales magnitudes de influencia que afectan al rendimiento de los sensores de temperatura incorporados en el higrómetro de punto de rocío son el considerable flujo de calor y los efectos de conducción dentro de un conjunto con dimensiones reducidas y una configuración compacta. En la fabricación de estos instrumentos es necesario tener en cuenta estos factores para mitigar sus consecuencias mediante un cuidadoso diseño y selección de materiales. Se deben tener en cuenta los siguientes factores:

- Minimizar el flujo de calor entre el área de superficie de condensación y el resto de componentes.
- Reducir la carga térmica sobre los refrigeradores termoeléctricos utilizados para controlar la temperatura de la superficie de condensación, empleando materiales de conductividad térmica comparativamente baja en la zona indicada. Esto limita la disipación de calor a las conexiones, terminales y / o la carcasa del dispositivo.
- La baja conductividad térmica específica del área alrededor de la superficie de espejo de temperatura controlada, conduce a gradientes de temperatura significativos, por lo que la temperatura debe controlarse de manera que la condensación sólo se produzca cerca de la superficie deseada, pero no en las áreas circundantes.

Teniendo en cuenta los factores anteriores, hay que prestar especial cuidado a los siguientes aspectos:

- El precondicionamiento de la temperatura del gas antes de su contacto con el espejo es una cuestión clave para mantener los gradientes del espejo lo más bajos posible y obtener una reproducibilidad exitosa.
- Coeficiente de temperatura: Un aspecto a tener en cuenta a la hora de la elección de los puntos de medida es la dependencia del sensor con la temperatura (diferencial entre la temperatura de la cabeza y el espejo). Los higrómetros que funcionan con calentamiento integral de la cabeza de medida en condiciones constantes de temperatura, consiguen mejores resultados de medida. Por otra parte, en los instrumentos que presentan un cabezal remoto conectado a la unidad de control, este hay que colocarlo directamente en la cámara de muestreo. En este caso la calibración debe realizarse con el cabezal del sensor a varias temperaturas representativas, para eliminar el efecto de temperatura ambiente, o en su caso para cuantificar las contribuciones debidas al coeficiente de

temperatura. En estudios realizados en LabTH [Ben12c] se ha evaluado la influencia de la temperatura para distintos instrumentos, en los que se obtuvieron resultados de instrumentos que tenían una alta dependencia con la temperatura (Figura 3-11a) y otros en el que el coeficiente de temperatura era despreciable (Figura 3-11b).

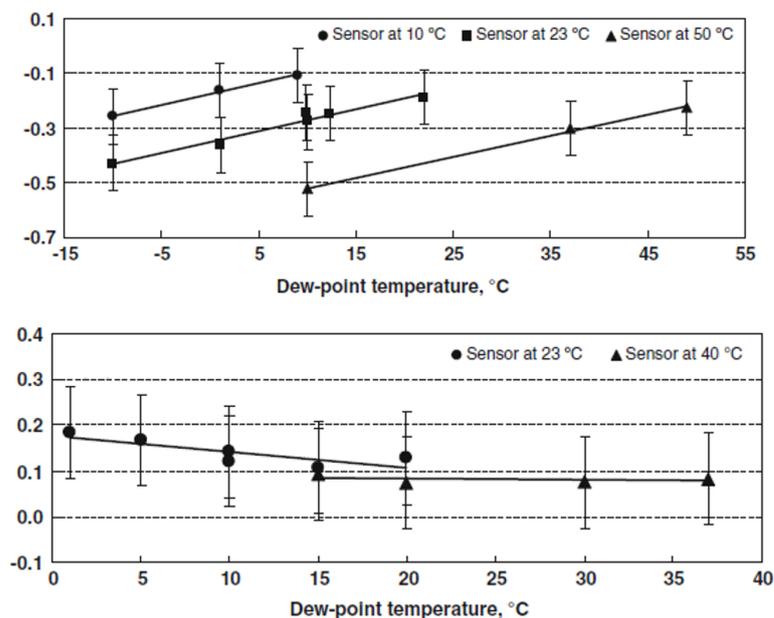


Figura 3-11 Estudio de coeficiente de temperatura de higrómetros con cabezal de medida remoto.
 a) alta dependencia con la temperatura b) coeficiente de temperatura despreciable [Ben12c]

- La presión (y caudal) es otro de los parámetros claves en la determinación de la temperatura de rocío con higrómetros ópticos de espejo enfriado. Esto es debido a que dependiendo de la configuración de medida (generador + instrumento), puede existir una diferencia importante entre la temperatura de punto de rocío materializada en el generador patrón y la indicada por el propio instrumento [Mit12]. La tensión de vapor equivalente a la temperatura de rocío de referencia se ve modificada de forma proporcional a la variación de la presión absoluta. Por tanto, el patrón de transferencia indicará una temperatura de rocío más baja que la de referencia, en función de la caída de presión debida al flujo de gas. En las medidas de punto de rocío en las que la contribución de la presión total debida al vapor de agua es significativa, para un mismo caudal de gas seco que entra al saturador del generador, el caudal volumétrico generado, y por tanto la caída de presión entre la salida del saturador y el instrumento, incrementará debido al aporte de vapor de agua. Lo mismo pasa entre el racor de entrada y el punto de referencia del higrómetro (el espejo donde se detecta la condensación). En la caracterización de patrones de transferencia de punto de rocío de alta temperatura, la caída de presión interna del instrumento es una de las magnitudes de influencia críticas.
- La diferencia entre la temperatura de la cabeza de medida y el espejo [Ben12c], dependiendo del diseño y de los materiales de construcción del mismo, puede haber una dependencia significativa de los gradientes cuando se activa el calentamiento de la cabeza para mediciones de temperatura de punto de rocío próxima a la temperatura ambiente ($DP \approx 20\text{ °C}$). La Figura 3-12 muestra el desplazamiento de los ajustes lineales de mínimos cuadrados, debido al uso o no del sistema de acondicionamiento térmico de la cabeza. Su efecto es inferior a 20 mK para higrómetros de gama alta. La causa más

probable del desplazamiento tiene que ver con la construcción de la cabeza de medida y en particular con la conexión del TRPI incluido bajo la superficie del espejo que, para minimizar la conducción de la vaina al espejo, tiene una sección corta con sólo dos hilos de platino en una zona de alto gradiente. Este valor no está compensado con la medida de resistencia de cuatro hilos.

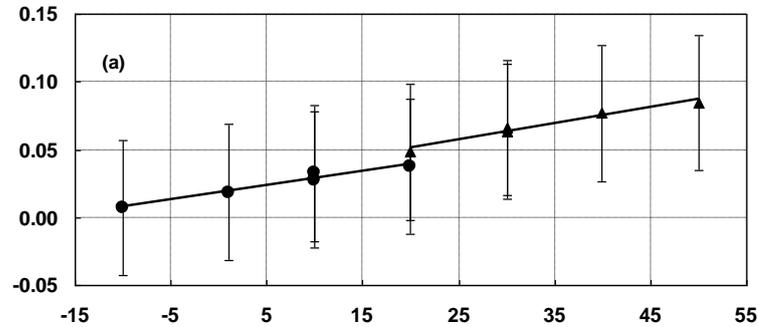


Figura 3-12 Corrección del instrumento que muestra el efecto de la calefacción de la cabeza para instrumentos de gama alta en el margen de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los círculos y los triángulos están con la calefacción, apagada o encendida, respectivamente [Ben12c]

Por todo lo anterior es fundamental desarrollar una metodología que permita establecer de forma reproducible y práctica, una caída de presión constante para temperaturas de punto de rocío en todo el margen de interés ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$). Esto formará parte de los protocolos de calibración de los laboratorios y de las comparaciones internacionales de temperatura de punto de rocío.

3.3.1.2 Sensores de impedancia eléctrica

El funcionamiento de este sensor depende de la propiedad dieléctrica de las moléculas de agua, absorbiendo sobre una capa aislante porosa activa, intercalada entre dos capas de material conductor depositadas en un sustrato cerámico (Figura 3-13). El agua tiene un dieléctrico muy alto en comparación con el dieléctrico de la capa activa y el fondo del gas portador para que se pueda detectar fácilmente.

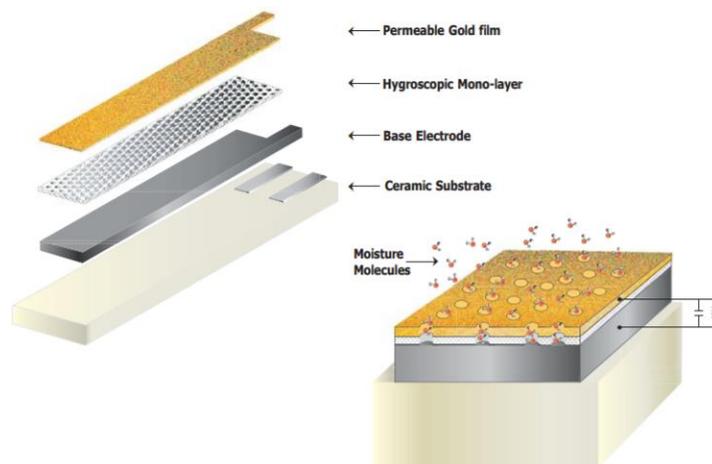


Figura 3-13 Esquema de un sensor de impedancia eléctrica [MIC04]

Los sensores de humedad relativa de principio capacitivo, son quizás los más difundidos en la industria y meteorología, pues son de fácil producción, bajos costos, y alta fidelidad. El

principio en el cual se basa este tipo de sensores, es en el cambio que sufre la capacidad (C en faradios) de un condensador al variar la constante dieléctrica del mismo.

Si se utiliza en la mezcla gaseosa como dieléctrico entre las placas del condensador, el valor de este estará determinado por:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad 3-11$$

donde: C es el valor de la capacidad.
 ε es la permitividad el medio dieléctrico, o constante dieléctrica.
 A es el área de las placas del condensador.
 D es la distancia entre las placas del condensador.

Dada la naturaleza polar del agua, en presencia de un campo eléctrico, se produce la alineación de las moléculas, siendo esta la causa del porque el agua presenta una constante dieléctrica (80) mayor que el aire (1). Luego si se utiliza como dieléctrico, una mezcla gaseosa que contenga vapor de agua, el valor C del condensador va a variar dependiendo de la cantidad de moléculas de agua que estén presentes entre las placas.

Esto significa que, el número de moléculas de vapor de agua absorbidas determina la impedancia eléctrica del condensador que a su vez es una función de la tensión de vapor del agua. En consecuencia, la conductividad del material higroscópico cambia con la cantidad de agua adsorbida, creando fluctuaciones en la capacitancia (y por tanto la impedancia) de los sensores.

Por tanto, basta medir, o convertir el cambio de capacitancia, a otro tipo de variable eléctrica más fácil de manejar, lo anterior se puede lograr con un puente de Wheatstone de condensadores, o un circuito resonante:

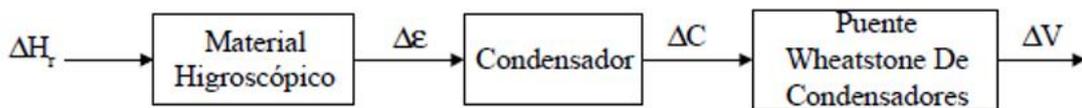


Figura 3-14 Esquema de medida de un sensor de humedad de tipo capacitivo

3.3.1.2.1 Clasificación de sensores de impedancia

Dependiendo de la propiedad eléctrica utilizada para diseñar el instrumento de medida de humedad, los sensores de impedancia eléctrica se pueden clasificar en capacitivos o resistivos:

Los sensores capacitivos, ofrecen una buena respuesta como medidores de humedad relativa con buena linealidad a humedades relativas bajas. Algunas características propias de estos son:

- Pueden funcionar en un margen amplio de temperatura (-40 a +150) °C.
- Pueden dar buenos resultados hasta el 2 %hr, pero algunos no dan buenos valores por encima del 95 %hr.
- Tienen una respuesta más rápida que los sensores de resistencia.
- En algunos casos pueden presentar histéresis (ver Figura 3-15).

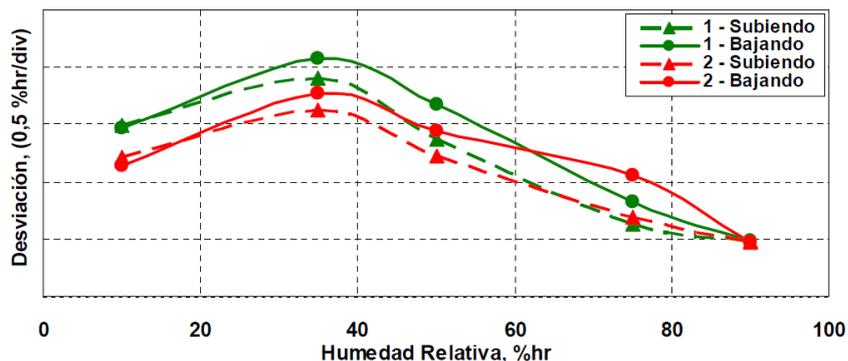


Figura 3-15 Evaluación de histéresis de un sensor de humedad de tipo capacitivo [Her09]

Los sensores resistivos, también ofrecen una buena respuesta como medidores de humedad relativa, pero la linealidad de estos sensores es mejor a humedades altas. Algunas características propias de los sensores resistivos son:

- El sensor de resistencia tiene una respuesta más lenta que el capacitivo.
- Ofrecen una buena precisión entre (15 y 80) %hr.
- La estabilidad a largo plazo y la histéresis son más apreciables que en los capacitivos.

Dependiendo del material utilizado en la fabricación de sensores de impedancia, se encuentran los de:

- Higrómetros de óxido de aluminio: En esencia es un condensador formado mediante la deposición de una capa porosa de óxido de aluminio sobre un sustrato conductor, cubriendo después el óxido con una fina capa de oro. La base conductora y la capa de oro se convierten en los electrodos del condensador. El vapor de agua penetra a través de la capa dorada y es absorbida por la capa porosa del óxido de aluminio. El número de moléculas de vapor de agua absorbidas determina la impedancia eléctrica del condensador que a su vez es una función de la tensión de vapor del agua.

El margen de funcionamiento de estos sensores está comprendido entre (-80 y 50) °C. Y una de sus características más importantes es que necesitan ser calibrados con cierta frecuencia, ya que presentan distintos grados de envejecimiento e histéresis

- Higrómetros de óxido de silicio: Es muy parecido al de óxido de aluminio, utilizando también la impedancia capacitiva, con la diferencia de que en este caso el material sensible a la humedad es el silicio.

El margen de uso especificado para este tipo de sensor es de (-80 a 80) °C. Ofrecen una estabilidad admisible y muy rápida respuesta (mayor que los de óxido de aluminio), aunque presentan el inconveniente de son muy dependientes de la temperatura y por eso es necesario un buen control de la misma.

- Hoy en día, también se están desarrollando nuevos sensores basados en materiales poliméricos [Son02, Li12] y cerámicos.

3.3.1.3 Sensores electrolíticos

Es sabido que una molécula de agua puede descomponerse por electrólisis, cuando esto ocurre se liberan dos electrones por molécula. La idea entonces es producir la electrólisis de las moléculas de agua presentes en el gas, y medir la corriente que se genera cuando aquello ocurre. En la Figura 3-16 se aprecia un esquema del dispositivo que opera en base a este principio

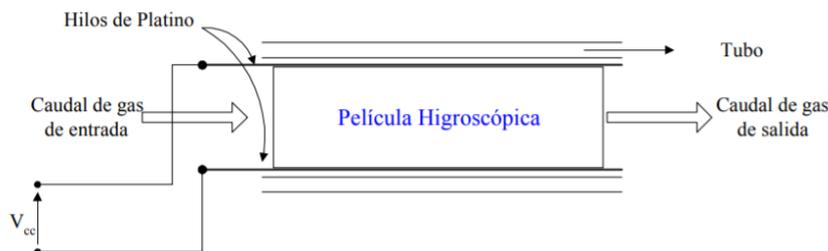


Figura 3-16 Esquema de medida de un sensor de humedad de tipo capacitivo

En el filamento positivo (ánodo), se produce oxígeno (O_2) y en el filamento con carga negativa (cátodo), se produce hidrógeno (H_2), ambos en forma gaseosa. La reacción química equivalente es la siguiente:



Como se observa en la Figura 3-16, se hace pasar la mezcla gaseosa a través de un tubo que contiene en su interior ambos electrodos. Para poder capturar una cantidad de agua proporcional a la humedad existente en la mezcla (para producir la electrólisis), se cuenta con una película altamente higroscópica de pentóxido de fósforo (P_2O_5), que absorbe la humedad del gas y posiciona las moléculas de agua entre los hilos de platino. La diferencia de potencial (tensión de descomposición termodinámica del agua) aplicada entre los electrodos descompone el agua en iones de hidrogeno y oxígeno, generándose una corriente, que es proporcional a la humedad presente en el tubo, de acuerdo a la ley de Faraday:

$$m = \frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{z} \quad 3-13$$

donde:

- m es la masa de la sustancia generada en un electrodo, en g.
- Q es la carga eléctrica total que pasa a través de la sustancia, que es igual al producto de la corriente, I , por el tiempo, t .
- F es la constante de Faraday y es igual a 96,485 C/mol.
- M es la masa molecular de la sustancia, g/mol.
- z es el número de valencia de los iones de la sustancia (número de electrones transferidos por cada ión).

Por lo tanto, usando un amperímetro para medir la corriente generada y a través de la ecuación anterior, se puede conocer el contenido de agua de la corriente que cruza la celda de medida [Kei95].

El vapor de agua de la muestra de gas es absorbido por el P_2O_5 depositado sobre un sustrato no conductor. Dado que se requieren dos electrodos (normalmente de platino) para electrolizar cada molécula de vapor de agua, la tensión en la célula electrolítica es proporcional al número de moléculas del agua electrolizada por minuto.

La cantidad de corriente requerida para disociar el agua es proporcional al número de moléculas de agua presentes en la muestra. Este valor junto con el caudal y la temperatura se usan para determinar la concentración de contenido de vapor de agua.

Las características más importantes de este tipo de sensores son las siguientes:

- Requieren un gas de entrada limpio por lo que es necesario un filtro adecuado. El gas aplicado no debería reaccionar con la solución de ácido fosfórico, aunque desarrollos recientes en la tecnología de sensores de celda y los sistemas de acondicionamiento de muestras permiten aplicaciones más hostiles, como pueden ser la medición de humedad en cloruro.
- Es apropiado para medida de gases secos. El método de medida proporciona un funcionamiento fiable para periodos prolongados de tiempo en márgenes de ppm y ppb [MEE05].
- Este tipo de tecnología es muy sensible a los cambios de presión y caudal del gas, los cuales deben ser lo más estables posible. En el caso del caudal se suele utilizar un valor de 100 ml/min (medido a 25 °C y 1 atm). Puesto que es un valor de muestreo relativamente bajo para un equipo que, instalado para medir la humedad de una corriente principal de proceso, es muy común utilizar un sistema previo de bypass del caudal. De esta forma el caudal muestreado es mayor y, cualquier modificación de las condiciones de humedad del gas muestreado será detectado más rápidamente, es decir, se reduce el tiempo de respuesta de esta técnica de medida.

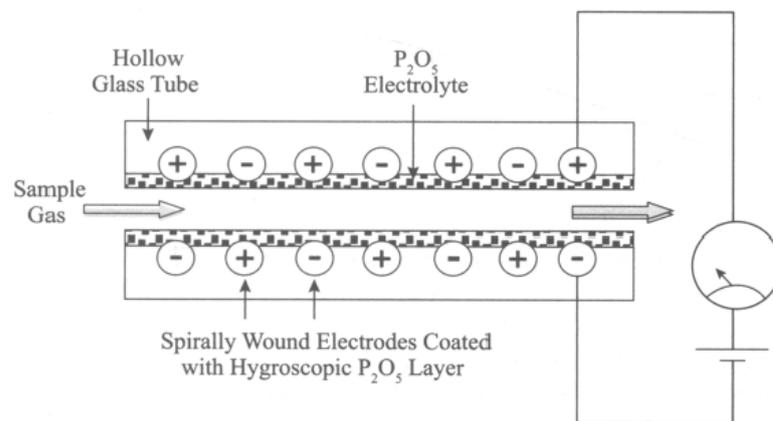


Figura 3-17 Diagrama esquemático típico de un sensor electrolítico [Gei13]

No existe una clasificación de diferentes tipos de sensores electrolíticos ya que todos se basan en el mismo modelo descrito anteriormente. Si bien es cierto que pueden existir ligeras diferencias en aspectos como:

- Uso de alguna otra sustancia fuertemente higroscópica diferente al pentóxido de fósforo (P_2O_5) pero de características similares (muy inusual).
- Distribución geométrica de los electrodos entre sí, ligeramente modificada con el fin de mejorar la transferencia de electrones.
- Diferencias en el sistema de acondicionamiento previo de la muestra, como, por ejemplo:
 - o Presencia o no de sistemas de filtración (tipos de filtros –tamaño de partículas, Δp , etc.)
 - o Reductor de presión incorporado al propio higrómetro, y medidor de presión de línea.
 - o Ajuste del caudal: línea de bypass o no, ajuste con rotámetros o caudalímetros de diferentes márgenes.

3.3.1.4 Sensores piezoeléctricos

Se basan en la adsorción del vapor de agua por parte de un material higroscópico que recubre un cristal de cuarzo, es por ello que también se pueden denominar oscilador de cuarzo o microbalanza de cristal de cuarzo [MIC05].

El funcionamiento se basa en el principio de que la adsorción de vapor sobre la superficie recubierta del cristal provoca un aumento en su masa efectiva, lo que modifica la frecuencia de resonancia/oscilación del cristal de forma muy precisa y repetible. Dicha variación es directamente proporcional a la presión de vapor del agua en el gas de muestra, lo que ofrece una medida directa del contenido de humedad.

El cristal estará expuesto alternativamente a un gas seco y a uno húmedo. El gas de muestra y el de referencia, pasan a través de la celda de medida del cristal alternativamente.

El gas de referencia pasa previamente por un secador de basado en un tamiz molecular cuya función es eliminar la humedad del gas.

El gas de muestra pasa por el cristal de medida y la humedad es absorbida por el revestimiento del cristal higroscópico dando lugar a un cambio en la frecuencia de oscilación.

Es necesario un control de temperatura preciso de los componentes de medida del sensor, así como de las condiciones del gas de muestra y ambientales de medida, de tal forma que las variaciones térmicas no influyan en la medida de las frecuencias de oscilación del cristal. De esta forma se asegura una mayor fiabilidad y precisión en la medida.

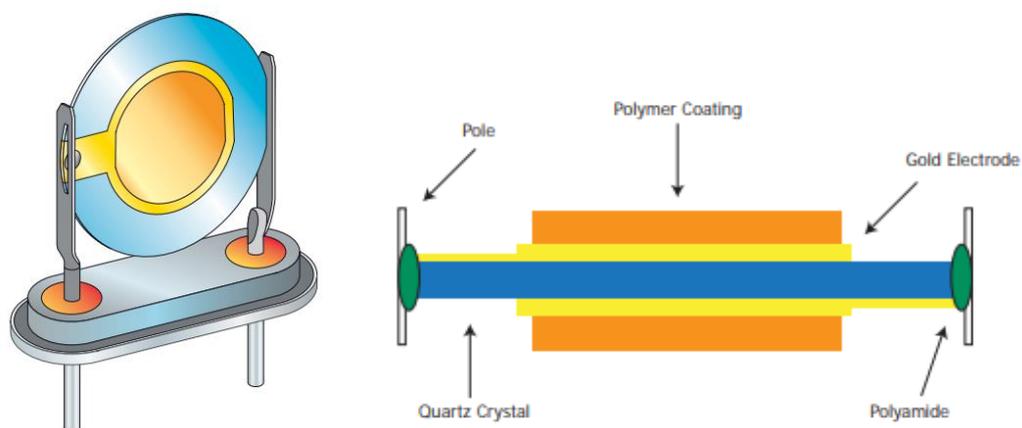


Figura 3-18 Esquema de un sensor piezoeléctrico [MIC05]

Las características principales de un sensor piezoeléctrico son:

- El margen de medida normal está entre 20 ppb_v y 100000 ppm_v (FP/DP ≈ -98 a +45 °C). Lo normal es usarlo para medidas por encima de 1000 ppm_v.
- Su precisión suele ser de 5 % de la lectura en la mayoría del margen y ± 10 ppb_v en el margen más bajo.
- Tecnología muy precisa y fiable para medida de trazas de humedad en una amplia variedad de aplicaciones de proceso, donde es vital mantener el nivel de humedad lo más bajo posible, como, por ejemplo: producción de gas de alta pureza, plantas de separación de aire, fabricación de semiconductores, chips y componentes eléctricos.
- Medidas muy rápidas.
- El proceso de adsorción es totalmente reversible y sin efectos de desviación a largo plazo.

- Tecnología muy limpia y fiable con gases puros, pero con mezclas complejas puede haber efectos de co-adsorción de algunos componentes y dar medidas de humedad más altas.
- Esta tecnología suele trabajar a presiones atmosféricas por lo que suele venir implementado un de acondicionamiento previo o de reducción de la presión.
- Es una tecnología dependiente de la cantidad de flujo, por lo que debe incorporar un sistema de medida y control preciso del caudal y un sistema de control de la temperatura de las 2 celdas de medida (cristal de referencia y el de medida).

3.3.1.5 Otros tipos de sensores tradicionales de medida de humedad

3.3.1.5.1 Sensores de sales saturadas

Fueron uno de los sensores más utilizados en el pasado para la medida de punto de rocío. En un primer uso fue utilizado para sistemas de aire acondicionado dada su simplicidad, robustez, bajo coste y habilidad para ser regenerados.

El principio de funcionamiento se basa en la medida de la conductividad de un electrolito (principalmente cloruro de litio). El cloruro seco no conduce la electricidad, mientras una solución suya si lo hace.

El sensor consiste en una bobina sobre otra bobina impregnada en una solución salina (por ejemplo: LiCl). La sal higroscópica pasa la intensidad en alterna únicamente cuando está húmeda. Esto incrementa la temperatura de la bobina hasta la obtención del equilibrio de la humedad relativa y el cese de la absorción o desorción del agua.

Las características más importantes de este tipo de sensores son:

- Tienen un margen de funcionamiento estrecho (-45 y 60) °C pr con una incertidumbre de $\pm 1^\circ\text{C}$ pr.
- No se pueden utilizar por debajo del 10 % hr, valor mínimo donde obtener el equilibrio de la sal.
- Son instrumentos de respuesta lenta.

3.3.1.5.2 Higrómetros mecánicos

Se basan en que su elemento sensor bien sea cabello o piel de animal, o fibra textil, sufre un cambio físico como consecuencia de la absorción del agua.

Los higrómetros mecánicos utilizan el cambio en las dimensiones de varios materiales porosos (como papel mojado, cabello u otro material orgánico) a medida que absorben vapor de agua. Este cambio en las dimensiones se puede utilizar para mover una aguja acoplada a un brazo que realiza trazos sobre en un papel montado sobre un tambor, que al mismo tiempo es accionado por un reloj de cuerda o por baterías. Debido a que estos instrumentos dibujan un gráfico, comúnmente también se les conoce como higrógrafos.

Este tipo de instrumentos generalmente tienen un diseño muy básico y antiguo. Hoy en día, hay muchos sensores más modernos y desarrollados que ofrecen desempeños mucho más altos, por lo tanto, solo se usan en aplicaciones especiales como: en áreas con alto riesgo de explosión, almacenamiento de municiones, arsenales, etc.

3.3.1.5.3 Psicrómetros

Ha sido uno de los métodos más utilizados para monitorizar humedad, principalmente por su simplicidad y su bajo coste. También se denominan higrómetro aspirado de bulbo seco y bulbo húmedo o aspiropsicrómetros.

Este tipo de instrumentos usan enfriamiento en un proceso de evaporación como medida de la humedad. El psicrómetro consiste en dos termómetros (generalmente dos TRP o dos termómetros de columna de líquido), que están suspendidos uno al lado del otro en una corriente de aire húmedo. Uno se denomina sensor seco (o bulbo seco) y otro que está enfundado en un medio húmedo (utilizando agua destilada) y se mantiene mojado por un capilar o mecha, sensor húmedo (o bulbo húmedo).

Los psicrómetros no dan la humedad como un valor absoluto. Su conversión a humedad relativa es fácil de realizar usando tablas psicrométricas o ecuaciones, a partir de las temperaturas de bulbo seco y bulbo húmedo. En el diagrama psicrométrico conociendo las dos temperaturas se puede determinar la humedad relativa, como el punto en el que se cortan las dos rectas.

3.3.2 Técnicas emergentes de medida de humedad

Las técnicas de medida expuestas en el apartado anterior normalmente se utilizan para la detección de humedad en gases convencionales como aire y nitrógeno y en condiciones de presiones no excesivamente elevadas. Las necesidades que actualmente reclama la industria en medidas de humedad en condiciones más extremas y en otro tipo de gases (hidrógeno, gas natural, metano, etc.), hace que las técnicas más tradicionales quizá no sean las más idóneas en todos los casos para realizar estas mediciones.

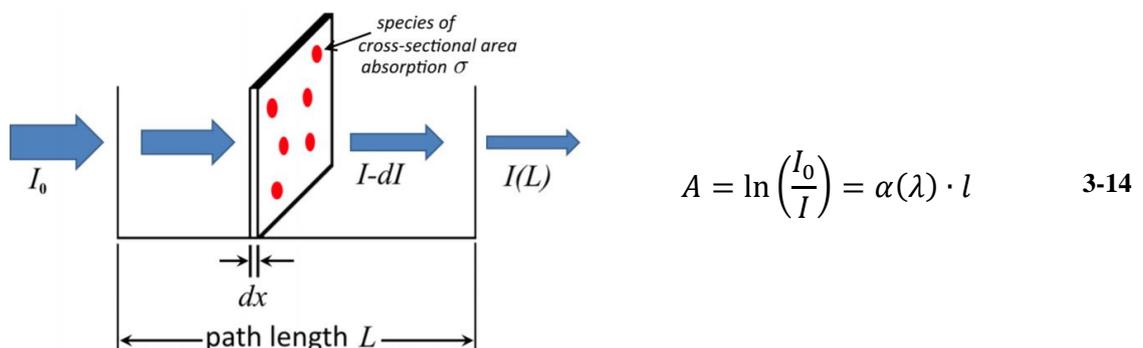
Es por lo cual, técnicas más avanzadas basadas en principios ópticos y acústicos, por ejemplo, sean más apropiadas para realizar la medida de humedad en estas condiciones. En los últimos años se vienen realizando estudios experimentales para determinar la viabilidad de diferentes técnicas, para la medida de humedad en diferentes gases, que se desarrollan a continuación.

3.3.2.1 Espectroscopía de absorción

3.3.2.1.1 Principio de medida

El principio del método, basado en la absorción de radiación electromagnética, es determinar la atenuación de la radiación en una banda de ondas que es específica a la absorción de vapor de agua, a lo largo del camino entre una fuente de radiación y un dispositivo receptor.

La relación se expresa mediante la ley de Beer-Lambert, que:



donde: A es la absorbancia
 I es intensidad de la luz transmitida a través de la celda de medición
 I_0 es la intensidad de la luz incidente en la celda de gas, emitida por la fuente
 $\alpha(\lambda)$ es la absortividad molar
 l es la longitud del camino óptico en el interior de la celda

En nuestro caso, el principio de Beer-Lambert establece que cuando la energía de la luz en ciertas longitudes de onda viaja a través de un gas, una cierta cantidad de energía es absorbida por el agua dentro del camino. La cantidad de energía luminosa perdida es relacionada con la concentración de agua.

3.3.2.1.2 Instrumentación y configuración

En principio, los dispositivos ópticos, que pueden utilizarse como higrómetros ópticos, pueden clasificarse según la forma en que se extrae la longitud de onda específica de interés de la fuente de luz. Por un lado, un espectrómetro dispersivo incluye un dispositivo óptico como un prisma de difracción para extender el espectro de luz y aislar una banda de longitud de onda específica. Utiliza sus características de absorción para medir la cantidad de muestra.

Por otro lado, un espectrómetro no dispersivo aísla la banda de longitud de onda específica de la luz que corresponde al espectro de absorción del gas objetivo utilizando filtros de transmisión de banda estrecha. La espectroscopia por transformada de Fourier representa otra técnica de detección de gas, especialmente en los espectros de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR).

La técnica no dispersiva como la más fácil de usar, no requieren el uso de espectrómetros costosos y voluminosos y permite el desarrollo de dispositivos compactos. Es el más adecuado para el desarrollo de higrómetros ópticos.

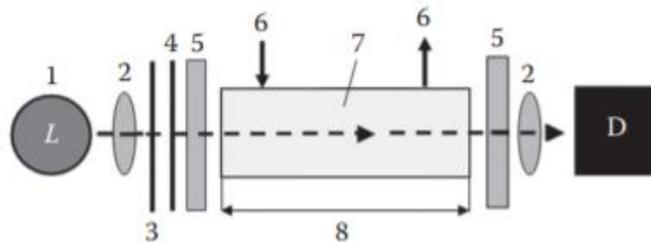


Figura 3-19 Esquema de configuración de medición óptica de humedad en gas: 1-fuente de luz; 2-elementos de enfoque; 3-modulador; 4-*chopper*; 5-filtros ópticos; 6 muestras (aire, gas); 7-Celda de medida; 8-Ruta de medida; 9- detectores [Kor18]

La instrumentación asociada con este tipo de higrómetro es similar a la asociada con las técnicas espectrofotométricas convencionales [Smi07]. Los elementos principales que componen el higrómetro son: una fuente de luz IR o UV, uno o más filtros ópticos, ventanas de entrada y salida, un *chopper* para pulsaciones de luz y un detector de infrarrojos o ultravioleta con electrónica asociada (convertidor de señal y amplificador y unidades de procesamiento digital y analógico). Los componentes se ensamblan en una cámara de muestreo que actúa como un banco óptico sellado, al tiempo que permite que el gas humidificado fluya a través de él (Figura 3-19).

La fuente de radiación más utilizada en los higrómetros ópticos son las lámparas de hidrógeno, lámparas halógenas, bombillas de tungsteno, LED. Hasta hace poco, la mayoría de las fuentes utilizadas eran lámparas de tungsteno. Últimamente, el uso de LED se ha ido imponiendo.

Mientras la espectroscopia FTIR es muy adecuada para el análisis multicomponente, la espectroscopia láser es el método de elección para el análisis de trazas de humedad en gases debido a su mayor sensibilidad, que surge cuando una fuente de láser espectralmente estrecha sondea una característica de absorción estrecha del analito. Además, la aplicación de fuentes láser (monocromáticas) proporciona la capacidad de detección multicomponente [Wer02].

Dentro de los de infrarrojo no dispersivo (NDIR), los más importantes son el espectrómetro láser de diodo sintonizable (TDLAS), espectrómetro de absorción láser en cascada cuántica (QCLAS) [Wel08] y espectrómetro *Cavity- ringdown* (CDRS) [Laj08].

Según el tipo de procesamiento de señal, el más importante es el FTIR (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier), que se basan en el segundo armónico de la transformada de Fourier [Esl00, Cha09].

A continuación, se explican brevemente dos de los medidores de humedad más importantes, basados en espectroscopía de absorción.

3.3.2.1.3 Espectrómetro láser de diodo sintonizable (TDLAS)

La principal ventaja del TDLAS es la capacidad de cambiar la longitud de onda de la radiación. En principio, es posible cambiar la frecuencia de la luz emitida cambiando la temperatura. El cambio de su longitud de onda se alcanza aumentando la corriente de inyección. Anchos de banda de emisión para las TDLAS son del orden de 10^{-4} cm^{-1} a 10^{-5} cm^{-1} .

Como se puede observar en Figura 3-20, el dispositivo se compone de: una fuente de radiación (diodos o lámparas de tungsteno, etc.); un monocromador, encargado de aislar las radiaciones de la longitud de onda deseada; un colimador, que es un dispositivo que recibe el haz divergente emitido por la fuente, constituido por rayos que se mueven en todas direcciones, y lo convierte en un conjunto de rayos paralelos con las mismas propiedades; la celda de medida, que es la cavidad en cuyo interior interactúa el haz procedente de la fuente y que ya ha sido tratado con la muestra que contiene la sustancia objetivo y el sistema de detección, que es el encargado de recoger el haz resultante después de atravesar la muestra objetivo.

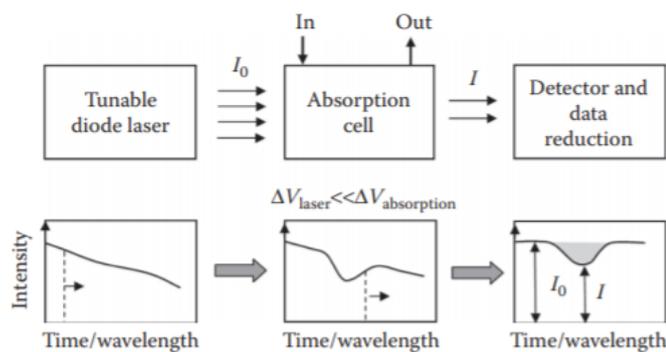


Figura 3-20 Basic setup of tunable laser absorption spectroscopy (TDLAS). [Ban13]

Las características más importantes de los higrómetros TDLAS son:

- Rápida respuesta: La respuesta óptica es de aproximadamente 2 s. No obstante es necesario un tiempo para tiempo para purgar la celda de absorción y el sistema de muestreo. Por lo que tiempos de respuesta típicos de entre 3 a 10 min son aceptables para un cambio de paso del 90%.
- Valores de precisión del 2% de la lectura en términos de la fracción molar o ppm_v.
- Límite de detección del orden de 50 ppb_v (0,05 ppm_v) o inferiores [Edw01].

3.3.2.1.4 Espectrómetro Cavity- ringdown (CRDS)

El sistema se compone de una cavidad por la que pasa la muestra de gas. Cuando se produce un pico de absorción de contaminante (vapor de agua) un láser emite un haz de luz de onda continua a una longitud de onda dentro del espectro infrarrojo. La medida se completa midiendo el tiempo que tarda la luz en desaparecer (ringdown), comparándolo con el tiempo de base (tau zero), calculando la concentración de vapor de agua en la muestra.

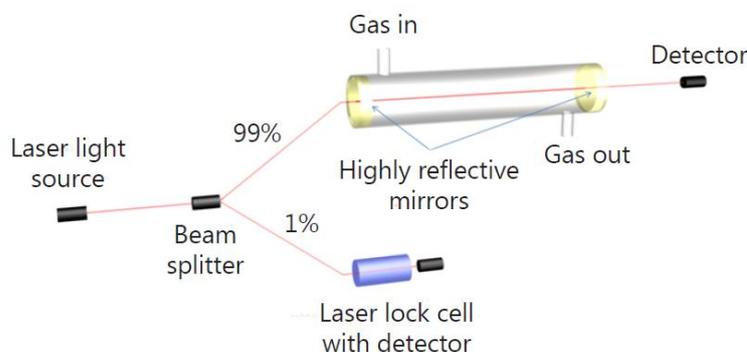


Figura 3-21 Principio de funcionamiento de un cavity- ringdown spectrometer [TIG01]

El CRDS es una técnica de espectroscopia para detectar trazas de gases atmosféricos que se basan en mediciones de la tasa de atenuación [Whe98]. La concentración del absorbente (A) se calcula mediante las constantes de tiempo de anulación (τ) y (τ_0), que representan la presencia y ausencia del absorbente en la cavidad, respectivamente.

$$A = \frac{R_L}{c\sigma} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad 3-15$$

Donde: σ es la sección transversal de absorción para A , c es la velocidad de la luz y R_L es la relación entre la longitud total de la cavidad y la longitud de la cavidad que contiene el radical del gas a detectar.

Su margen de medida puede estar comprendido entre 400 ppt_v y 20000 ppb_v, con exactitud de hasta $\pm 0,2$ ppb_v.

3.3.2.2 Resonancia por microondas

En los últimos años se han realizado estudios experimentales para determinar la viabilidad de cavidades de resonancia por microondas, para la medida de humedad en diferentes gases, debido entre otras características a que usan sensores que son robustos, estables y tolerantes a la contaminación.

Uno de los primeros resonadores de microondas fue diseñada y fabricada por el NIST [Hua06], cuya División de Medida de Procesos prestó años más tarde al INRiM para seguir investigando la posibilidad de utilizar un resonador de microondas como un higrómetro patrón [Cuc12]. Las primeras pruebas realizadas en este campo tenían como objetivo utilizar una cavidad esférica para medir la fracción de vapor de agua en mezclas de aire y nitrógeno en un margen limitado de presión y temperatura. Su rendimiento se demostró por comparación con un higrómetro de espejo refrigerado calibrado por el NPL [Und12].

A lo largo de los últimos años se han realizado avances importantes en técnicas de medida de magnitudes físicas basadas en resonancia por microondas, p.e: uso como patrón primario de

humedad [Veg12]; aplicaciones en termometría acústica [Meh09]; medida de humedad en SF₆ [Rou00]; propiedades eléctricas y termofísicas en mezclas de gases [May03]; y medida de humedad en metano y gas natural [Gav14].

3.3.2.2.1 Principio de medida

El principio de medida de resonancia por microondas se basa en la capacidad de las moléculas para interactuar dentro de un campo eléctrico, absorbiendo energía de las microondas y convirtiéndola en movimientos moleculares vibratorios.

Estudiando las frecuencias de resonancia de las microondas que atraviesan una cavidad que contiene un gas húmedo, podremos cuantificar el contenido en agua del gas.

La permitividad eléctrica o constante dieléctrica ϵ , es el parámetro físico que describe la tendencia de un material a polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico. La variación de la constante dieléctrica modifica las frecuencias de resonancia del gas en la cavidad resonante.

La relación que relaciona la frecuencia de resonancia de una cavidad con la permitividad eléctrica de una mezcla es:

$$\epsilon_{mix} = \left(\frac{f_0}{f_w} \right)^2 \quad 3-16$$

Donde f_0 es la frecuencia de resonancia de la cavidad vacía

f_w es la frecuencia de resonancia con contenido de gas húmedo

La permitividad eléctrica relativa de la mezcla está relacionada con la polarizabilidad molar y la densidad de la mezcla, y se puede aproximar según la expresión [Hua06]:

$$\epsilon_{mix} = \frac{2 \rho_{mix} \wp_{mix} + 1}{1 - \rho_{mix} \wp_{mix}} \quad 3-17$$

Donde, \wp es la polarizabilidad molar depende de la temperatura y se puede suponer independiente de la densidad, con excepción de los gases polares como el vapor de agua. La polarizabilidad se expresa como: $\wp=A+B/T$, siendo A y B las constantes de Debye, obtenidas empíricamente [Aki06].

$$\rho_{mix} = \rho_0 / (1 + B_{mix} \rho_0), \text{ y } \rho_0 = p/RT$$

B_{mix} , es el segundo coeficiente de la ecuación de virial de mezcla desarrollada en densidad [Onn02], que es función de la fracción molar de los componentes, x_i , y para una mezcla binaria tiene la siguiente forma:

$$B_{mix} = x_1^2 B_{11} + x_2^2 B_{22} + 2x_w x_2 B_{12} \quad 3-18$$

Para una mezcla formada por un gas húmedo, con dos componentes (gas + agua) a partir de las ecuaciones 3-16 y 3-17, y la relación entre ρ_{mix} and B_{mix} , que dependen de la composición, es posible conocer el contenido de agua del gas de muestra analizado los cambios experimentados en las frecuencias de resonancia seleccionadas cuando la cavidad está vacía o llena por el gas húmedo.

Para un sistema binario, Cuccaro et al. [Cuc12], simplificaron el problema combinando las ecuaciones anteriores para desarrollar un método que obtuviera la fracción molar de vapor de

agua, x_w , en mezclas binarias, como la única solución físicamente posible de la ecuación polinómica:

$$a_2 x_w^2 + a_1 x_w + a_0 = 0$$

donde los parámetros a_i se obtienen a partir de las siguientes ecuaciones:

$$a_2 = k(B_w - 2B_{wd} + B_d) \quad 3-19$$

$$a_1 = 2k(B_{wd} + B_d) - \wp_w + \wp_d \quad 3-20$$

$$a_0 = k(B_d + B_d^{-1}) - \wp_d \quad 3-21$$

Donde: $k = (\varepsilon_{mix} - 1) / (\varepsilon_{mix} + 2)$
 B_w y B_d son los segundos coeficientes del virial para el agua y el gas seco (“dry”)
 B_{wd} es el segundo coeficiente del virial cruzado
 ε_{mix} es la frecuencia de resonancia obtenida aplicando la ecuación 3-16
 Las polarizabilidades, \wp , se pueden conocer a partir de las constantes de Debye

3.3.2.2.2 Descripción física de un resonador de microondas

Básicamente se emplean tres configuraciones de cavidad: esférica, cilíndrica o reentrante. En el primero, la cavidad resonante no puede tener una forma perfectamente esférica, debido a problemas de reflexión de las frecuencias de resonancia, de ahí el nombre de resonadores “cuasi-esféricos” (QSR). Por ello, se suele acudir a geometrías elipsoidales o dos hemisferios ligeramente desalineados construidos en acero martensítico, es decir, aceros inoxidable altamente aleados, especialmente diseñados para presentar una buena resistencia mecánica y a la corrosión. La superficie interna de la cavidad se suele recubrir con una fina capa de oro, o algún otro metal noble, de suficiente espesor para que el campo eléctrico que penetra en el sólido no llegue al acero, donde la conductividad eléctrica es baja, o algún otro metal noble, mejorando la resonancia de la cavidad y las propiedades inertes de la misma frente a la muestra [Cuc12]. Permiten realizar medidas precisas de cambios de fase a partir de la modificación de las frecuencias de resonancia, se pueden determinar ratios de frecuencia con 0,01 ppm y tienen mucha sensibilidad a trazas condensables, como el agua. También aportan información de la constante dieléctrica y la polarizabilidad molar.

Los resonadores reentrantes se diseñan con una geometría que permita aumentar el campo eléctrico en ciertas zonas, aumentando la sensibilidad a los cambios en la constante dieléctrica y el factor Q y, por tanto, a la composición de la mezcla. Permiten medir la constante dieléctrica, polarizabilidad molar, momento dipolar y coeficientes del virial dieléctricos. El mecanizado es simple y permite diseñar un bulbo específico para cada tipo de gas.

Los resonadores cilíndricos permiten medir cambios de fase a partir de la modificación de la frecuencia de resonancia, por lo que se pueden emplear para medidas de humedad, como el descrito posteriormente en este trabajo. No requieren de tratamiento superficial al estar la muestra confinada en un tubo de zafiro. Además de equilibrio de fases aportan información de la constante dieléctrica y de la ecuación del virial dieléctrico. El mecanizado es sencillo y pueden trabajar tanto en flujo como en estático, a alta presión y temperatura.

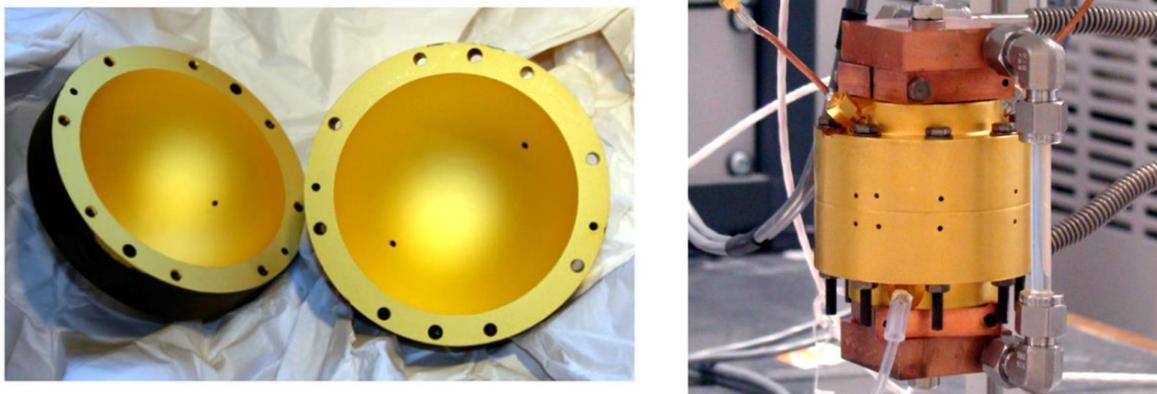


Figura 3-22 Ejemplo de resonador QSR para medida de humedad [Und12]. Izquierda: los dos cuasi hemisferios; Derecha: ensamblado del resonado con control de caudal y temperatura



Figura 3-23 Ejemplo de resonador reentrante. Izquierda: interior de la cavidad, Derecha: circuito RLC equivalente [May03]



Figura 3-24 Ejemplo de resonador cilíndrico con tubo de muestra [Gom16]. Izquierda: cilindro con el tubo de muestra; Derecha: vista con los campos magnético y eléctrico

3.3.2.3 Espectrómetro de masas de presión atmosférica ionizante (APIMS)

Utiliza la tecnología de espectrometría de masas, basada en un único analizador cuadrupolo. El gas que va a ser analizado a/o cerca de una presión atmosférica se pasa a través de una corona de descarga en la fuente de iones. Esto provoca el resultado de un gran número de iones

primarios del gas, por impacto de los electrones. Por ejemplo, para nitrógeno estos iones serían N^+ y N_2^+ . Se produce una gran serie de reacciones molécula/ion dando lugar a una mayor probabilidad de colisión a alta presión, produciendo una serie de segundos iones. En el caso de un gas puro, con trazas de impurezas, estas pueden ser ionizadas por reacciones de transferencia de carga. El margen de detección es desde varias partes por trillón (ppt_v).

El principio de operación es el siguiente: El gas de muestra fluye hacia la fuente de iones a una presión ligeramente superior a la atmosférica. Se provoca una descarga de electrones que reaccionan con el gas, lo que provoca la ionización de un gran número de moléculas de gas. Afortunadamente, las pocas moléculas contaminantes (en nuestro caso agua) que puede haber en el gas requieren menos energía para ionizarse que el nitrógeno, el hidrógeno, el helio o el argón. Por esta razón, cuando aparece cualquier molécula contaminante en la corriente de muestra, existe una probabilidad muy alta de que reaccione con un ión del gas. Cuando ocurre esta reacción, la carga se transfiere al contaminante que luego se ioniza. Esta transferencia de carga da como resultado una proporción muy alta de moléculas contaminantes que se ionizan.

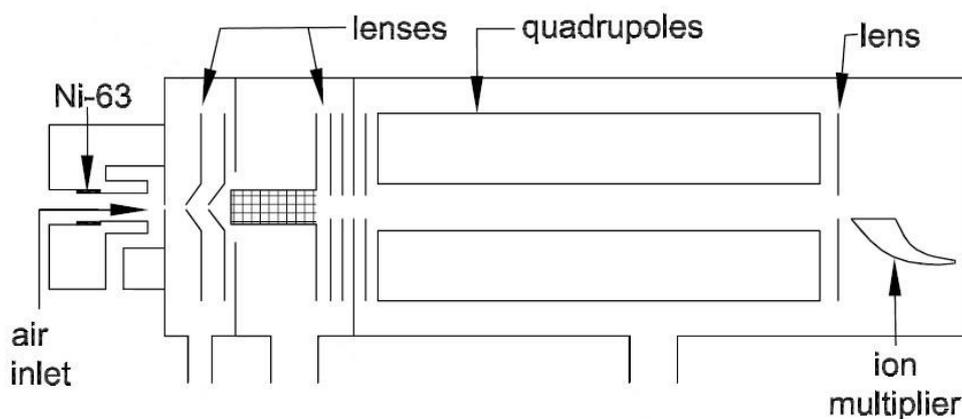


Figura 3-25 Componentes principales de un espectrómetro de masas APIMS [Tho02]

La eficiencia de un APIMS es aproximadamente 1000 veces mayor que la de otras técnicas de ionización que operan dentro de la cámara de vacío del espectrómetro de masas. Una proporción del gas de muestra, junto con los contaminantes ionizados, pasa a través de una serie de lentes reductores de presión antes de ingresar al cuadrupolo. Un conjunto de filtros permite detecciones de contaminantes del orden de 1 ppt.

3.4 Trazabilidad metrológica al SI

La trazabilidad de la medida de humedad al SI, en un generador termodinámico, se realiza a partir del kilogramo (kg), metro (m) y el Kelvin (K), unidades de masa, longitud y temperatura, respectivamente. Esta trazabilidad se realiza mediante el uso de higrómetros gravimétricos y generadores de precisión, a través de ecuaciones determinadas experimentalmente que relacionan la tensión de vapor saturante del agua con la temperatura absoluta.

La Figura 3-26 muestra la ruta de trazabilidad metrológica de las medidas realizadas con un sistema de generación basado en equilibrio termodinámico. El diagrama muestra la ruta desde los laboratorios nacionales en las que se calibran los patrones de referencia, hasta la actividad final de calibración en el laboratorio de temperatura y humedad del INTA.

Otros tipos de generadores que usen técnicas diferentes, tendrán trazabilidad a otras unidades del SI, por ejemplo: masa (para el generador gravimétrico), electricidad – alta frecuencia (para un generador de microondas), etc.

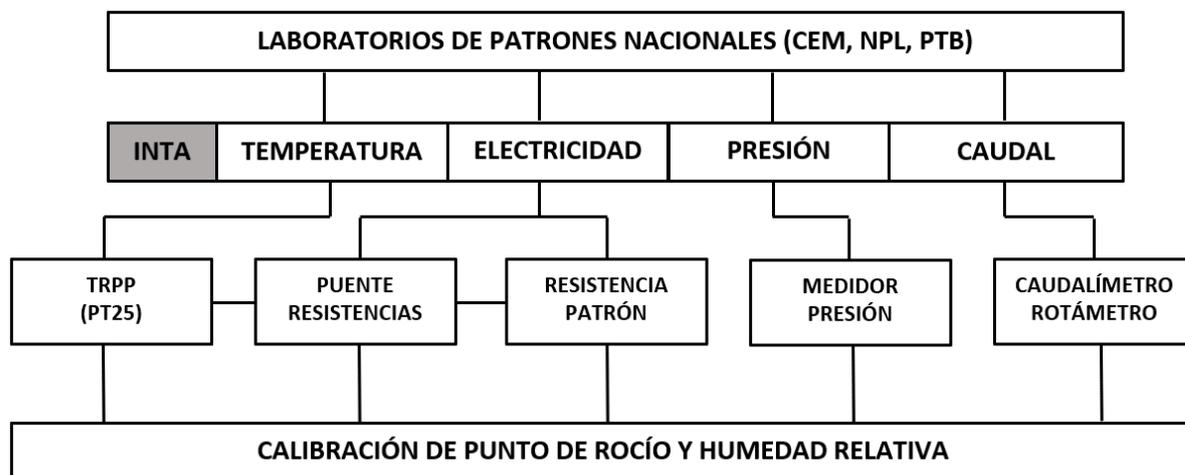


Figura 3-26 Diagrama de trazabilidad de un laboratorio de calibración de humedad con un generador de equilibrio termodinámico

Para generar y medir una humedad conocida es necesario medir otras magnitudes/variables a parte de la temperatura de punto de rocío, ya sea para corregir las lecturas debido a la dependencia de un parámetro sobre otro (por ejemplo, la variación del punto de rocío debido a la caída de presión) o para obtener otras formas de expresión de la humedad.

Dentro de los métodos de generación explicados anteriormente, el más extendido a nivel de laboratorios nacionales y de laboratorios de calibración son los generadores basados en el equilibrio termodinámico. El funcionamiento y control de estos generadores depende de las siguientes magnitudes de medida: presión, temperatura y caudal.

A continuación, se explican los patrones del más alto nivel metrológico, utilizados en el LabTH del INTA, para cada una de las magnitudes físicas que intervienen en la medida de la humedad, para conseguir los valores de CMC publicados como INM en España como depositario del patrón nacional de humedad [BIPM1].

3.4.1 Temperatura

La temperatura se medirá mediante termómetros de resistencia de platino patrón (TRPP) de 25 ohmios (Figura 3-27), de respuesta rápida y bajo autocalentamiento calibradas siguiendo las recomendaciones de la EIT-90 [CEM00] y medidas a cuatro hilos con un puente de resistencias en alterna, para minimizar los efectos de fuerzas electromotrices.

Para cubrir las capacidades de medida de temperatura de saturación de los generadores patrón se calibran en puntos fijos de la EIT-90, entre el Punto Triple del Argón (PTAr), cuya temperatura de definición es de $-189,344\text{ °C}$ y el Punto de Solidificación del Indio (PSIn), con una temperatura de $156,598\text{ °C}$.

La calibración de las TRPP se realiza en el laboratorio de temperatura y humedad del CMyc del INTA [ENA21], con células de puntos fijos, cuya trazabilidad se obtiene en el CEM como INM del área de temperatura en España.



Figura 3-27 Termómetro de resistencia de platino patrón de 25 Ω ROSEMOUNT 162CE

Normalmente se utilizarán dos TRPP en la medida de la temperatura de saturación del generador, para hacer estudios de estabilidad y uniformidad del medio generador.

3.4.2 Presión

Para la medida de presión se utilizarán manómetros de precisión (Figura 3-28). La presión se mide por diversos motivos:

- Generar la humedad nominal deseada de forma precisa.
- Corregir el valor de temperatura de punto de rocío medido, debido a caídas de presión en la línea de muestreo.
- Obtener otras unidades de medida de humedad, como: partes por millón en volumen ppm_v .
- Como indicación de la presión en diversos puntos de la instalación: línea de entrada gas seco, presión del saturador, presión de cámara, presión atmosférica.

Se podrán utilizar varios tipos de instrumentos para la medida de presión según su necesidad:

- Transmisores de presión absoluta
- Transmisor de presión relativa (manométrica)
- Transmisor de presión diferencial (para la medida de la caída de presión)



Figura 3-28 Manómetro de precisión RUSKA 6220

La trazabilidad se obtendrá mediante la calibración de estos instrumentos en el laboratorio de presión del CMyc del INTA [ENA21], mediante el uso de balanzas de pesos muertos y medidores de presión y vacío de alta precisión. A su vez, el laboratorio de presión obtiene su trazabilidad, mediante la calibración de sus balanzas (conjunto pistón-cilindro), en el CEM como INM del área de presión en España.

3.4.3 Electricidad

Además de las magnitudes físicas que intervienen en la generación y medida de la humedad, también se debe tener en cuenta el tratamiento eléctrico asociado a dichas magnitudes.

La medida del valor de resistencia de las TRPP debe realizarse del modo que su incertidumbre sea lo más baja posible, para ello se suelen utilizar puentes de medida de relación de resistencia. Un puente de relación (Figura 3-29) compara el valor de una resistencia (en este caso un TRPP) con un valor de resistencia de referencia conocido. Normalmente se puede utilizar la resistencia interna que dispone el puente, previamente calibrada, o calibrar una resistencia de referencia

externa. Esta segunda opción es la más adecuada ya que minimiza la incertidumbre de medida en el uso de los puentes de relación.



Figura 3-29 Puente de relación de resistencias ASL F18

La calibración de los puentes de relación se puede realizar mediante resistencias fijas calibradas o mediante un divisor inductivo, por ejemplo, ASL F18RTU, calibrado en el PTB. También, se puede utilizar un sistema novedoso, recientemente adquirido por el INTA es el Resistance Bridge Calibrators (RBC), basado en un método de combinaciones de 4 resistencias en serie y paralelo [INT05]. Este tipo de calibradores son el resultado de una investigación realizada por Rod White en Measurement Standards Laboratory of New Zealand, que opera dentro del Industrial Research Ltd (IRL) [Whi97]. La ventaja de este método es que está totalmente automatizado, frente al antiguo que operaba manualmente, y que permite realizar un gran número de combinaciones de medida. Se pueden obtener valores de incertidumbre del orden de 0,01 ppm ($0,01 \times 10^{-6} \Omega/\Omega$).

Como se ha comentado anteriormente, el valor de medida de resistencia de la TRPP se compara con una resistencia de referencia externa conectada al puente de relación. Para obtener, la máxima precisión en las medidas dichas resistencias se mantienen a una temperatura lo más estable posible. Para lo cual, se sumergen en baños de temperatura o se mantienen en cámaras de temperatura de alta estabilidad. El LabTH utiliza resistencias patrón de valores nominales de 25Ω (para la medida de las TRPP) y de 100Ω (para la medida de la temperatura del espejo de los higrómetros de punto de rocío). Su uso junto a los puentes de relación, permite trabajar con relaciones de ohmios, por lo que se elimina el cociente de sensibilidad de $\text{ohm}/^\circ\text{C}$ en el cálculo de incertidumbres.



Figura 3-30 Resistencia patrón TINSLEY 5685A

Las resistencias utilizadas por el laboratorio son de la marca TINSLEY modelo 5685A (Figura 3-30), que tienen bajo coeficiente de temperatura y baja diferencia AC/DC. También se dispone de un modelo especial en la que la resistencia se encuentra dentro de un recinto termostatzado,

por lo que no es necesario disponer de baños y/o cámaras de temperatura para su mantenimiento.

La trazabilidad de la medida de resistencia se obtiene mediante la calibración de estos instrumentos en el laboratorio de electricidad y baja frecuencia del CMyc del INTA [ENA21]. A su vez, el laboratorio de electricidad obtiene su trazabilidad, mediante la calibración de sus patrones en el CEM como INM del área de electricidad y baja frecuencia en España.

3.4.4 Caudal

Dependiendo del sistema de generación utilizado, se necesitará conocer la relación de caudales de la línea seca y húmeda. Por otro lado, dependiendo de la tecnología de medida en que se basa el instrumento de humedad utilizado, el caudal es una variable que afecta directamente a la propia medida, como por ejemplo sensores electrolíticos porque miden la masa total de agua presente en el gas. En la mayoría de los casos el caudal se precisa para asegurar que se realizan las medidas en las mismas condiciones (ej. higrómetros de espejo enfriado) y se necesita conocer un valor nominal.



Figura 3-31 Ejemplos de medidores de caudal, a) Rotámetro, b) Caudalímetro máscico

Pueden ser de flujo máscico o volumétricos, es decir, miden la cantidad de sustancia por unidad de tiempo, o el volumen de sustancia por unidad de tiempo.

3.5 Generación y medida de humedad en el INTA

El patrón nacional de la unidad de humedad de España está materializado mediante generadores termodinámicos de saturación con trazabilidad metrológica a las unidades básicas del Sistema Internacional, kelvin, kilogramo y metro. Utilizan el principio de saturación de un gas a una temperatura y presión conocidas y su posterior expansión, es decir, del tipo dos presiones (2-P).

Se dispone de dos generadores alta y baja. El generador de baja, con saturación con respecto a hielo, cubre el margen de -75 °C a -10 °C y el generador de alta, con saturador con respecto a agua, el margen de -10 °C a 95 °C .

En los últimos años se ha ampliado y mejorado la capacidad de medida y calibración (CMC) del INTA. La incertidumbre típica de medida de la temperatura de punto de rocío (para $k=2$) pasó de ser de $0,10\text{ °C}$ y $0,15\text{ °C}$ para el margen de temperaturas de rocío de 50 °C a 75 °C , a ser de $0,050\text{ °C}$ en todo el margen, ampliándose incluso hasta 95 °C de punto de rocío. Esto sitúa a España en el grupo de cabeza de países cuyos laboratorios nacionales e institutos designados con CMC en la magnitud de temperatura de punto de rocío.

Tal y como se indica en el trabajo desarrollado en [Vic17], las nuevas capacidades de medida y calibración (CMC) de higrómetros de punto de rocío, publicadas en la KDCB del BIPM con el patrón nacional de humedad son:

- NUEVAS: en el margen de temperatura de punto de rocío de -10 °C a 95 °C , con una incertidumbre expandida de $U = 0,050\text{ °C}$ (para $k=2$) para todo el margen.
- ANTIGUAS: reduciendo los valores de $U = 0.10\text{ °C}$ (desde 50 °C hasta 75 °C)
 $U = 0.15\text{ °C}$ (de 75 °C a 95 °C)

Como patrones de transferencia se utilizan higrómetros de condensación de espejo enfriado. Al igual que en los métodos de generación, en la medida de la humedad también se utilizan dos márgenes: uno de baja con higrómetros de última generación que cubren el margen de medida entre -90 °C y -10 °C , y los de alta con un margen hasta 95 °C .

El tándem entre los generadores de 2-P e higrómetros de condensación, es ampliamente utilizado en los INM como elementos de disseminación de la unidad de humedad, para un amplio margen de medidas en aire y nitrógeno a bajas presiones.

Capítulo 4

ESTUDIO COMPARATIVO DE MEDIDORES DE HUMEDAD EN GASES

4.1. Introducción y objeto

En este capítulo se describen las actividades realizadas para adquirir la experiencia necesaria para acometer los trabajos experimentales desarrollados en esta tesis, en el dominio de las técnicas de generación y medida de trazas de humedad, en el margen inferior, donde las magnitudes de influencia sobre los patrones de transferencia y los sistemas de muestreo limitan la capacidad de medida y calibración alcanzable. Se desarrolla la implementación de un sistema de generación de trazas de humedad basado en tubos de permeación realizando medidas entre 100 nmol/mol (100 ppb_v) y 250 nmol/mol (250 ppb_v) con caudales de generación entre 1 l/min y 5 l/min. Se ha realizado un estudio comparativo [Ben12d], de la estabilidad a corto plazo, tiempos de respuesta e histéresis de medidores y analizadores de humedad de precisión basados en tres principios de medida diferentes: condensación, microbalanza de cuarzo (QCM) y espectrómetro cavity-ringdown (CRDS).

Se mostrarán los resultados experimentales obtenidos corroborando que el sistema de generación caracterizado, es adecuado para la calibración de medidores de punto de rocío y analizadores tipo QCM, utilizando como sistema monitor/patrón de transferencia un higrómetro de punto de rocío o un espectrómetro cavity-ringdown, en función del tipo de instrumento calibrado. En el margen investigado, tanto el higrómetro de condensación como el CRDS mostraron resultados altamente satisfactorios en términos de repetibilidad conjunta con el generador y compatibilidad entre sí en el margen estudiado.

4.2. Introducción y objeto

El objeto de los experimentos expuestos en el presente capítulo han sido adquirir la experiencia previa y entendimiento de las técnicas de generación y medida de trazas de humedad, necesarios para desarrollar el diseño conceptual de un laboratorio de trazas de humedad para cumplir las necesidades metrológicas del LabTH del INTA, de acuerdo con el proyecto de Patrones Nacionales de Humedad del Instituto.

Se desarrollan las técnicas de medida y experiencia previa esencial para acometer el resto de los trabajos experimentales de la tesis. Las conclusiones determinarán los patrones de transferencia idóneos y permitirán identificar y cuantificar las principales magnitudes de influencia y los tiempos de estabilización óptimos, así como la repetibilidad en el límite inferior de humedad. Se obtiene a su vez experiencia en la fabricación de sistemas de muestreo para medidas de trazas de humedad, incluida la soldadura orbital, detección de fugas y la validación del gas de referencia.

4.3. Diseño y puesta en marcha del sistema de comparación

A continuación, se describe la descripción del sistema de generación de trazas, la instrumentación utilizada y los instrumentos seleccionados para el estudio. Como se verá más adelante se eligieron varias técnicas distintas de medida de humedad de las vistas en apartados anteriores: higrómetro de condensación, higrómetro con sensor piezoeléctrico (microbalanza de cristal de cuarzo) y un medidor de humedad basado en espectroscopía de absorción (CRDS).

El elemento más importante del sistema es un generador de tubos de permeación comercial de la marca KIN-TEK modelo SP61WSD-S, con un margen de medida de 2 nmol/mol a 1000 nmol/mol [KIN01].

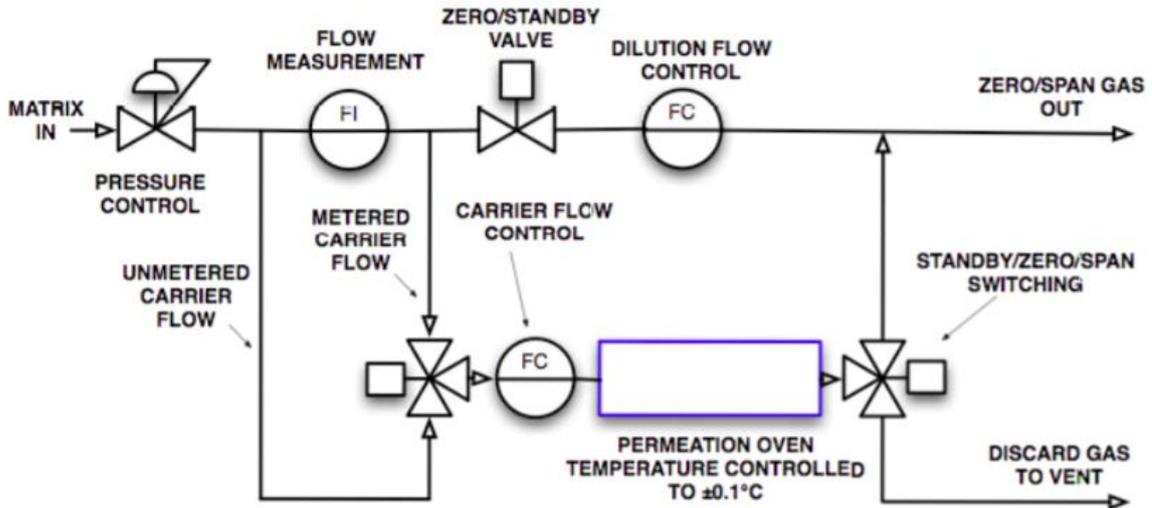


Figura 4-1 Esquema de funcionamiento del generador de tubos de permeación KIN-TEK SP61WSD-S [Mck02]

4.2.1 Evaluación de la concentración de agua

Cálculo de la concentración de vapor de agua en el generador patrón

La concentración de vapor de agua [Mck03, KIN01] viene dada por el cociente entre la tasa de pérdida de vapor de agua y la suma de los caudales (de dilución de gas seco y húmedo a través del tubo de permeación), multiplicado por la inversa de la densidad molar del volumen de agua, todos ellos en condiciones normales. De esta forma:

$$C = k_0 \frac{n}{(f + F)} + C_0 \quad 4-1$$

- donde:
- C es la concentración en ppm_v
 - C_0 es la concentración en ppm_v del cero de la línea de referencia
 - k_0 es la inversa de la densidad molar de vapor de agua
 - n es tasa o pérdida de vapor de agua en ng/min
 - f es el caudal a través del tubo de permeación en cm³/min
 - F es el caudal de la dilución de gas seco en cm³/min

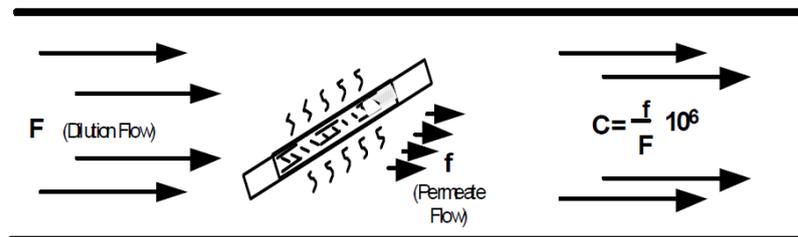


Figura 4-2 Esquema de operación de un tubo de permeación [Vra07]

En este estudio el valor de concentración de referencia se ha obtenido a partir de los valores de un tubo de permeación Marca KIN-TEK, con una tasa de pérdida de agua de 434 ng/min, y cuyas características se expresan en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1 Características y valores del Tubo de Permeación KIN-TEK

Model	EL-HRT
Number series	20933
Permeating Fluid	Water
K₀	1.244
Emisión Rate (ng/min)	434 @ 60 °C

Cálculo de la concentración en ppm_v frente a temperatura de punto de rocío

Los resultados para los medidores de punto de rocío se obtienen en °C. Para poder compararlos, con los valores de la concentración de referencia, se han convertido los valores obtenidos en °C a valores de concentración en volumen, en ppm_v. La concentración en partes por millón en volumen es la relación entre la tensión de vapor de saturación a una temperatura dada y la diferencia entre la presión absoluta y la misma tensión de vapor de saturación [BST02], y se indica en la ecuación 2-10.

A partir de la temperatura de punto de rocío y la presión, se calcula la presión de vapor de saturación, según la ecuación 2-29, aplicando los factores de no idealidad f según las ecuaciones 2-38 y 2-39.

La formulación existente [Har98] es válida en el margen de -100 °C a $+100$ °C. Para valores inferiores a -100 °C (por ejemplo, utilizado en este estudio para medidas de “ZERO” en medidor de punto de rocío), debido a que no existe formulación, se han utilizado las ecuaciones anteriores, extrapolando un 3 % aproximadamente.

4.2.2 Componentes del sistema

Los componentes principales del sistema que se han utilizado en la realización del estudio de este trabajo de investigación, son los que se muestran en la Tabla 4-2, en la que se indica el símbolo indicado en el resto del capítulo, descripción, marca, modelo, número de serie y especificaciones dadas por el fabricante en su manual técnico.

Tabla 4-2 Descripción de los componentes del sistema

Símbolo	Descripción	Marca	Modelo	N. Serie	Margen de Medida	Especificaciones
GP	Purificador de Gases	SAES GETTERS	PS4-MT3-N- 2T	201067		
PTG	Generación de Tubos de Permeación	KIN-TEK	SP61WSD-S	971229-A	2 nmol/mol a 1000 nmol/mol	± 2% [KIN01]
DPM	Medidor de Punto de Rocío	MBW	DP30-SH- SX-III	99-0715	-100 °C a 20 °C	± 0.15 °C [MBW01]
QCM	Analizador basado en microbalanza de cristal de cuarzo	AMETEK	5800	58019004	0,01 ppm _v a 100 ppm _v	± 20 ppb _v [AME01]
CRDS	<i>Cavity ring-down spectrometer</i>	TIGER OPTICS	HALO+	1972-36-0	400 ppt _v a 20000 ppb _v	± 0,2 ppb _v [TIG02]
APIMS	Espectrómetro de masas de presión atmosférica ionizante	VG GAS SYSTEMS	APIX	20007526	0 a 100 ppb _v	--- [AIR01]
DPMI	Higrómetro de punto de rocío industrial	MICHELL	CERMET II	125546	-100 °C a 20 °C	± 2 °C [MIC01]
DPMI	Higrómetro de punto de rocío industrial	MICHELL	EASIDEW	124849	-100 °C a 20 °C	± 2 °C [MIC02]
DPMI	Higrómetro de punto de rocío industrial	MICHELL	PURA	125556	-120 °C a 20 °C	± 2 °C [MIC03]

Todo el equipamiento utilizado en el presente estudio es propiedad del Laboratorio de Temperatura y Humedad del Centro de Metrología y Calibración del INTA forma parte del

inventario del laboratorio, salvo el espectrómetro cavity ring-down, propiedad de Tiger-Optics, LLC, cedido temporalmente a INTA para la realización del presente estudio.



Figura 4-3 Sistema de generación y medida-Serie 1: (1) PTG, (2) DPM, (3) DPMi, (4) Manómetro (5) Keithley 2010, (6) ASL F250

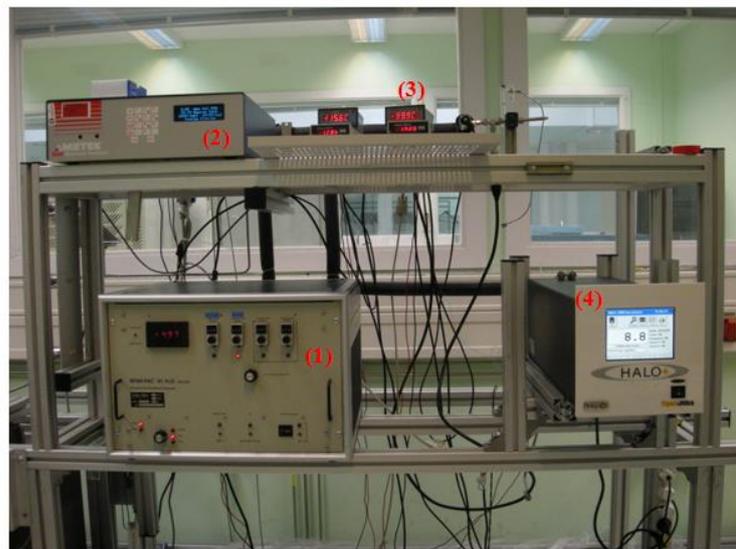


Figura 4-4 Sistema de generación y medida-Serie 2: (1) PTG, (2) QCM, (3) DPMi, (4) CRDS

Las Figura 4-3 y Figura 4-4, muestran los montajes realizados para la realización del estudio. Por limitaciones de caudal del generador de tubos de permeación, no se pudieron realizar todas las medidas en el mismo intervalo de tiempo, por lo que se decidió hacer dos series de medida en distintos intervalos, en adelante Serie 1 y Serie 2. La Serie 1 comprende a los instrumentos QCM, DPM y DPMI, y la Serie 2 comprende el QCM y CRDS, aunque se mantuvo el DPMI para realizar los ajustes de presión y caudal del sistema.

4.2.3 Integración

La Figura 4-5 muestra la integración de todos los componentes en el montaje del sistema de generación y medida, que se describe a continuación. Para mejor comprensión de la descripción

del sistema se indican entre paréntesis la codificación de cada uno de los elementos indicados en la figura.

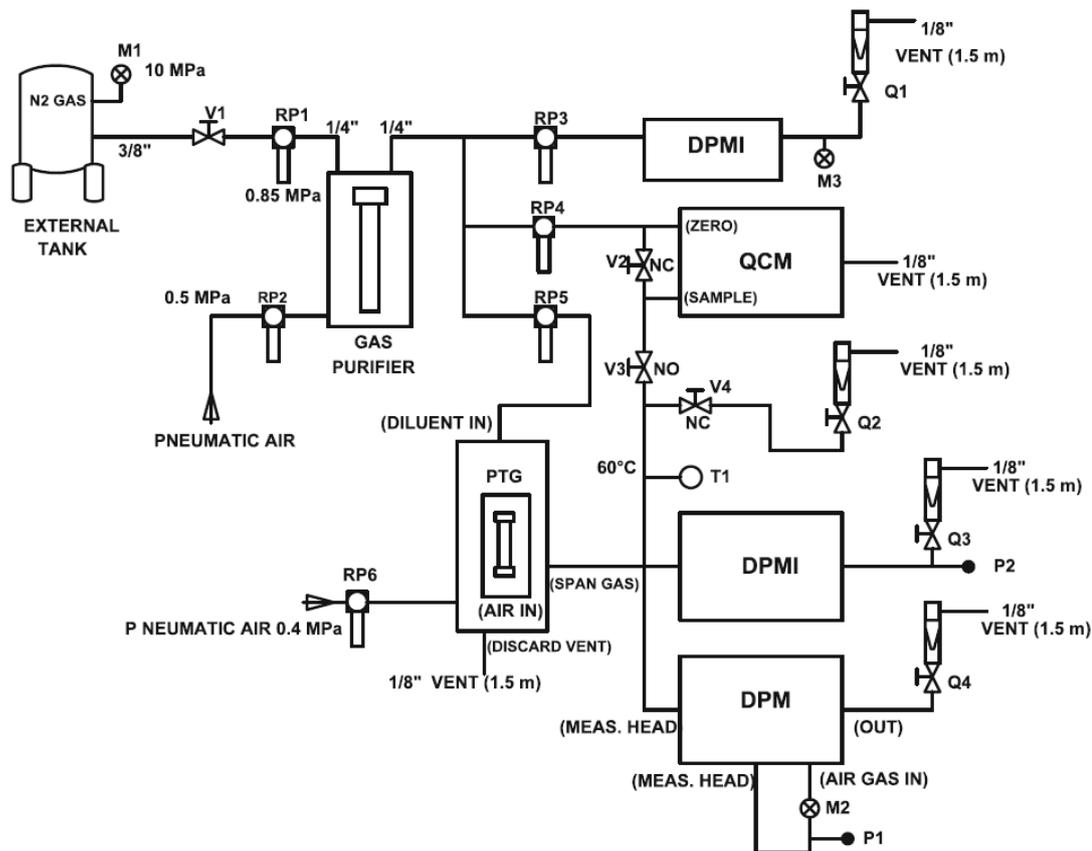


Figura 4-5 Esquema del sistema de generación y medida

Se dispone de una línea de nitrógeno seco, obtenida de un tanque de nitrógeno líquido a través de un gasificador (se puede observar más adelante en la Figura 4-5). Ésta se mantiene a una presión nominal de 10 bar (M1).

A través de una tubería de acero inoxidable de 3/8", se conduce hasta el laboratorio, pasándola a través de un purificador de gases "Saes Getters", a una presión de entrada de 8,5 bar (RP1). Para la actuación de las válvulas neumáticas del purificador se alimentó con una línea de aire de 5 bar (RP2).

En la salida del purificador se ha construido un manifold con tres reguladores de presión: uno para la alimentación del generador PTG (RP5), otro para la línea "ZERO" del analizador QCM (RP4) y un tercero para monitorizar la línea seca (RP3).

La línea seca estuvo monitorizada durante las medidas, con un medidor de punto de rocío industrial DPMi (Michell Mod. PURA), en la que se midió la presión en todo momento (M3). Se mantuvo un caudal nominal constante (Q1) de 3 l/min. A la salida del mismo se colocó un tubo de 1/8" de 1,5 m para evitar el retorno de humedad al sistema.

La generación de humedad se realiza a partir de un generador de tubo de permeación (PTG) basado en el método de doble dilución para producir concentraciones de vapor en gases para semiconductores en el margen de 2 nmol/mol a 1000 nmol/mol [Mck03, KIN01], el cual está conectado a la salida del purificador de gases. En este trabajo, de acuerdo con los márgenes de concentraciones objetos del estudio, solo se utilizó la dilución principal, no siendo necesaria la

segunda destinada a concentraciones más bajas. En la puesta en marcha del PTG se comprobó el apriete de los racores y conexiones internas y se colocó un tubo de permeación nuevo calibrado. El PTG mantiene la estufa en la que está alojado el tubo de permeación a una temperatura de 60 °C, por lo que las tuberías entre la salida de muestra del mismo y los distintos equipos han sido calefactadas y aisladas, manteniéndolas a una temperatura de 60 °C, como se puede ver en la Figura 4-6. Se colocó un termómetro de lectura directa (T1) con sonda termopar para visualizar dicha temperatura.

La muestra resultante se conectó a la vez a tres sistemas de medición: higrómetro óptico de punto de rocío de precisión DPM [MBW01], analizador de trazas de humedad basado en microbalanza de cristal de cuarzo QCM [AME01] e higrómetro de punto de rocío industrial Michell CERMET (DPMI). En una segunda serie de medidas se sustituyó el DPM por un espectrómetro cavity ringdown CRDS [TIG02].

Todas las conexiones se han realizado con tubo de acero inoxidable electropulido sin soldadura 316L de ¼”, salvo los venteos de los distintos equipos que se realizaron con tubo de acero inoxidable de 1/8”, minimizando las conexiones con racores, adaptadores, etc. La conexión entre el PTG y los sistemas de medida se ha realizado con un manifold construido con el tubo descrito anteriormente utilizando un sistema automático de soldadura orbital Swagelok Welding System D100 [SWA01] para la fabricación de sistemas de manejo y muestreo de gases de alta pureza. En las conexiones a los equipos se utilizaron racores tipo VCR de volumen mínimo compatibles con la utilización de gases de alta y ultra alta pureza.

Se realizó una verificación a la instalación con el fin de detectar fugas, con un detector de fugas de helio Pfeiffer HLT 270, n/s: BGZ08010, no detectando ninguna fuga ajustando el detector a una sensibilidad de 4×10^{-9} cm³/s, con una presión diferencial de 101,3 kPa [SWA02].

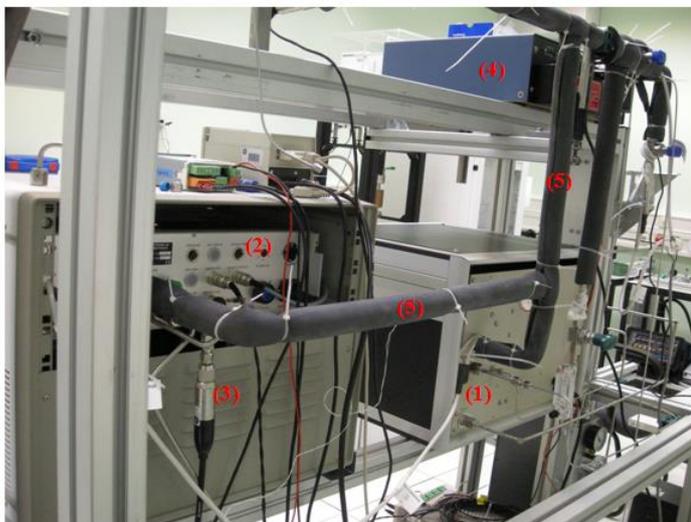


Figura 4-6 Sistema de calefacción de tuberías:
(1) PTG, (2) DPM, (3) Manómetro DPM, (4) QCM, (5) Tubos calefactados a 60 °C

El sistema de medida se completa con un multímetro Keithley 2010 n/s: 1153058, utilizado para las lecturas de las salidas analógicas de los instrumentos (DPMi, QCM, CRDS), un Termómetro de precisión ASL F250 n/s: 87110492202 para la lectura del TRP del DPM, y un software para la adquisición y análisis de datos.

4.2.4 Validación del gas de referencia

Uno de los principales problemas y el mayor factor a la incertidumbre de medida es la caracterización del gas de referencia (Zero-Gas) [Sca08]. La Figura 4-7 muestra la instalación de suministro de nitrógeno. El gas se obtiene directamente de la parte superior de un tanque de nitrógeno líquido, tras el que se conecta un sistema purificador de gases “Saes Getters”. Con este sistema se reduce el contenido de vapor de agua en el gas hasta varias partes por billón (ppb_v).



Figura 4-7 Instalación de suministro de nitrógeno: (1) Tanque de N₂, (2) Gasificador, (3) Presión de suministro (10 bar), (4) Suministro de gas al Laboratorio

Para magnificar este valor se ha caracterizado la línea de suministro de gas con un espectrómetro de masas de presión atmosférica para la medida de trazas de humedad en gases con alta sensibilidad APIMS [AIR01], con el que se ha obtenido un valor de concentración de humedad inferior a una parte por billón (1 ppb_v).

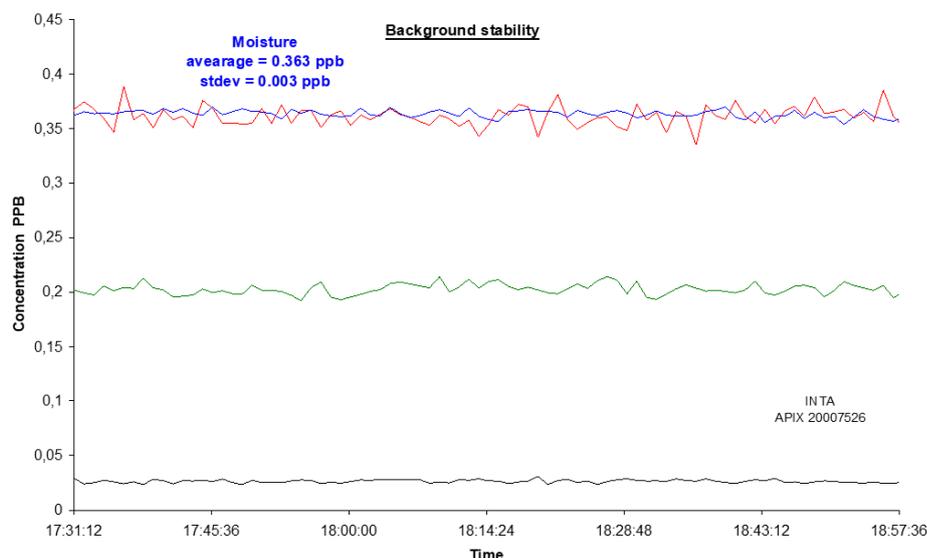


Figura 4-8 Concentración de humedad en el gas de referencia (Zero-Gas)

Previo al desarrollo de las medidas se realizó un estudio de la dependencia de la línea de referencia de gas seco con la temperatura ambiente exterior. Para ello se registró la temperatura ambiente exterior y la temperatura del gas seco dentro del laboratorio con un medidor DPMI Michell EASIDEW [MIC02].

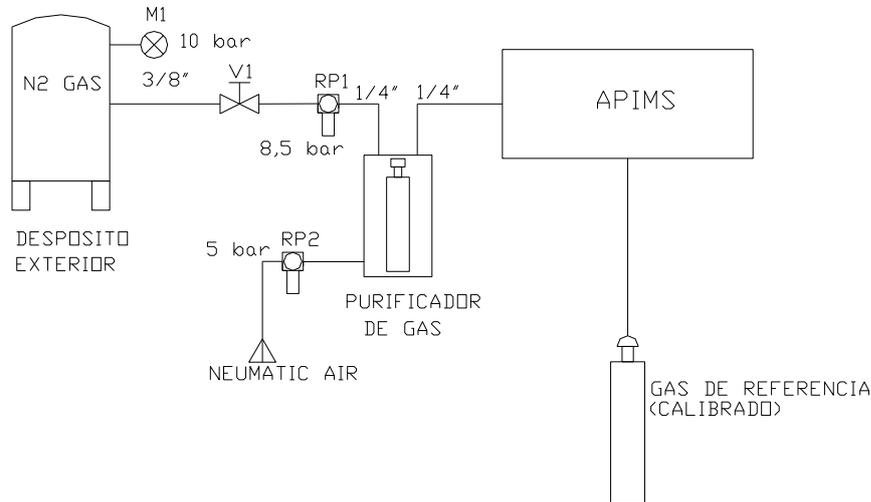


Figura 4-9 Sistema de medida de gas de referencia

La Figura 4-9 muestra el sistema de medida del gas de referencia. El depósito de suministro de nitrógeno se encuentra al aire libre. El suministro se obtiene de la parte superior del tanque haciéndolo pasar por un gasificador. Como se puede observar en la Figura 4-10, existe una alta correlación entre la temperatura de punto de escarcha en el gas seco con la temperatura ambiente, debido a los cambios de temperatura en los ciclos día-noche. A medida que el sistema de generación demanda gas seco las tuberías siguen secándose, haciendo que la oscilación en la temperatura de escarcha sea menor, pero dependiendo aún de la temperatura ambiente externa. Es indispensable por tanto el disponer de un purificador de gases que asegure un valor de pureza y secado del gas estable y con un nivel despreciable, y que no dependa de la temperatura.

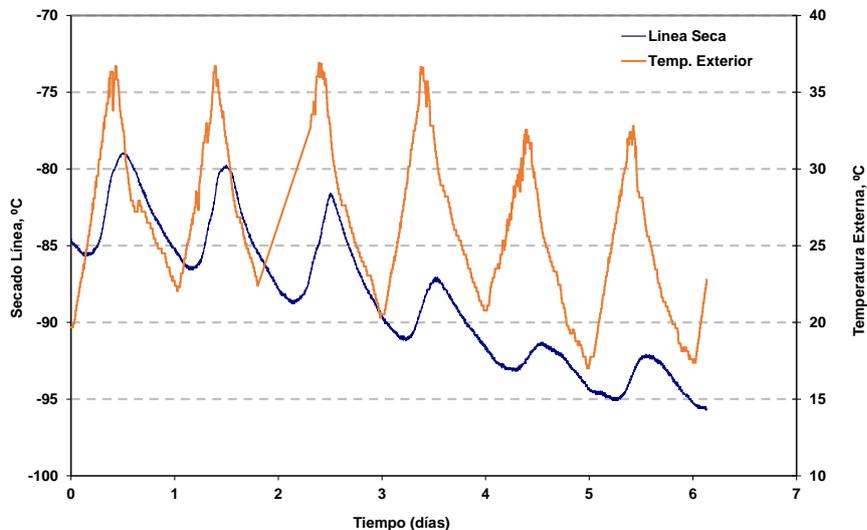


Figura 4-10 Dependencia del secado de la línea con la temperatura ambiente

La Figura 4-11 muestra un registro de la temperatura de escarcha obtenido después del purificador, con un DPMI Michell PURA [MIC03], en el que se observa como éste, con el nivel de secado obtenido, elimina la dependencia con la temperatura exterior, obteniendo un valor de gas de referencia, lo suficientemente seco y puro para conectar al sistema de generación. En la gráfica se observa un salto entre los días 2 y 3 debido a que se desconectó el DPMI para realizar una medida de comprobación en otro purificador de las mismas características, como verificación del funcionamiento del purificador utilizado. Aun así, puede observarse que extrapolando la curva continuaría en los niveles del tercer día. A partir del día 7 se observa una irregularidad en la gráfica debida a que el DPMI alcanzó su margen inferior, $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (que corresponde a $0,1\text{ ppb}_v$, según ecuación 2-10, lo que es acorde con lo obtenido en la caracterización de la línea con el sistema APIMS.

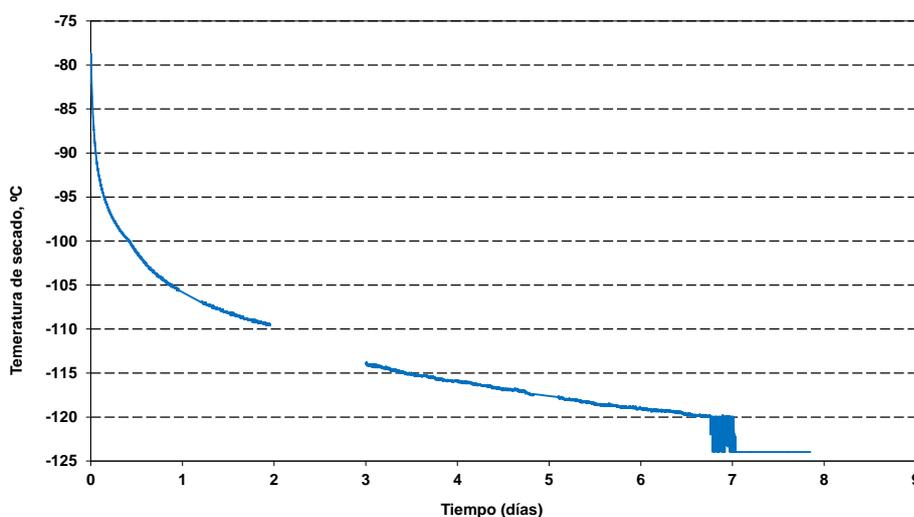


Figura 4-11 Monitorización línea seca de referencia antes y durante las medidas

4.4. Desarrollo experimental

El estudio se inició con la comparación de tres instrumentos disponibles en el laboratorio de temperatura y humedad del INTA, con el margen adecuado para las medidas propuestas: medidor de punto de rocío, analizador basado en microbalanza de cristal de cuarzo e higrómetro de punto de rocío industrial. Durante el desarrollo de las medidas iniciales y por cortesía de Tiger Optics, se pudo disponer de un espectrómetro cavity-ringdown, un equipo que permite disponer de la más alta tecnología en el estado del arte en medidas de trazas de humedad [Hod06].

Por limitaciones de caudal del generador de tubos de permeación, no se pudieron realizar todas las medidas en el mismo intervalo de tiempo, por lo que se decidió hacer dos series de medida en distintos intervalos, en adelante Serie 1 y Serie 2. La Serie 1 comprende a los instrumentos QCM, DPM y DPMI, y la Serie 2 comprende el QCM y CRDS, aunque se mantuvo el DPMI para realizar los ajustes de presión y caudal del sistema.

4.3.1 Operaciones preliminares

Antes de realizar las medidas objeto del presente estudio, y con el objeto del correcto uso de los instrumentos de medida y la consecución de resultados satisfactorios, fue necesaria la realización de varias operaciones que se describen a continuación:

- a) Caracterización de la línea de gas descrito en el apartado 4.2.4.
- b) Ajuste de la presión de suministro de la línea de referencia (RP5) a 50 psig (Figura 4-5). Con esta operación se aseguran los caudales necesarios para la serie de medidas a realizar.
- c) Ajuste de “ZERO” del QCM: El objeto es que por las entradas “ZERO” y “SAMPLE” circule el gas de la línea de referencia, para realizar el ajuste de “ZERO” del instrumento. Para ello se procede actuando sobre el sistema de válvulas V2 a V4 (Figura 4-5). Se abre V4 para realizar el venteo del gas sobrante de la línea ajustando Q2 a 200 cm³/min, tras la cual se cierra V3 y se abre V2 permitiendo la entrada del gas de referencia por la entrada “SAMPLE” del QCM. Se esperó el tiempo suficiente a la estabilización de la lectura y se realizó el ajuste de cero según el manual del equipo. Una vez que la lectura del QCM se estabiliza en 0,00. Se pasa de nuevo a modo medida, actuando sobre las válvulas en sentido inverso.
- d) Ajuste de caudales: En cada punto de medida fue necesario ajustar los caudales de cada uno de los instrumentos, para mantener el equilibrio de la línea de medida. En cada uno de los instrumentos de medida (salvo el QCM, que tiene su propio control interno de caudal manteniendo un caudal constante a la entrada de 200 cm³/min) se instaló un caudalímetro, aguas abajo del punto de medida. En medidores de punto de rocío DPM y DPMI se ajustan los caudales (Q3) y (Q4), (Figura 4-5), a los indicados en la Tabla 4-3:

Tabla 4-3 Caudales de medida

Modo PTG	Caudal Línea f+F (cm³/min)	Caudal QCM (cm³/min)	Caudal DPM (Q4) (cm³/min)	Caudal DPMi (Q3) (cm³/min)	Caudal CRDS (Q4) (cm³/min)
SPAN	2200	200	500	1200	600
SPAN	3200	200	500	2200	600
SPAN	4200	200	500	3200	600
SPAN	5200	200	500	4200	600
Especificación funcionamiento		200	<1000	1000-5000	1000-5000

- e) Se realizó un ajuste de “TUNE” y optimización del láser “OPTIMIZE” del CRDS en cada medida de concentración “ZERO” de referencia.
- f) Medidas de presión: Para los medidores de punto de rocío es necesario conocer la presión para poder convertir la temperatura en valores de concentración en ppm_v (ecuación 2-10). Para ello en el DPM se conectó un manómetro M2 aguas abajo del punto de medida (Figura 4-5), en el que se midió la presión en todo momento y se mantuvo en un valor nominal de presión absoluta de 127 kPa. Para obtener la presión en el DPMI se realizó un estudio previo de caída de presión, con un manómetro de presión diferencial, entre la presión medida en DPM (P1) y la salida del DPMI (P2) manteniendo el valor nominal de presión absoluta en M2 de 127 kPa, en cada uno de los puntos de medida.

4.3.2 Medidas realizadas

La secuencia de medida empleada en las dos series se detalla en la Tabla 4-4, y puede observarse gráficamente en las Figura 4-12 y Figura 4-13, para las series 1 y 2 respectivamente.

Tabla 4-4 Secuencia de medidas en series 1 y 2

Modo PTG	Caudal Dilución Gas (cm ³ /min)	Caudal Tubo Permeación Seco (cm ³ /min)	Concentración Nominal (ppm _v)
ZERO	--	--	0,00
SPAN	2000	200	0,25
SPAN	3000	200	0,17
SPAN	4000	200	0,13
SPAN	5000	200	0,10
ZERO	--	--	0,00
SPAN	5000	200	0,10
SPAN	4000	200	0,13
SPAN	3000	200	0,17
SPAN	2000	200	0,25
ZERO	--	--	0,00

Para una mejor interpretación de los resultados obtenidos, en dichas gráficas se muestran los valores normalizados a los valores de medida (máximo y mínimo) de cada uno de los instrumentos. Las medidas fueron realizadas a lo largo de varios días, esperando un tiempo de estabilización en cada uno de los puntos no inferior a 3 horas. Para cada uno de los puntos se han calculado la media y desviación típica de todos los parámetros (línea seca de referencia en °C (DPMI), presión de línea seca en bar (M3), valor de DPM en °C o CRDS en ppm_v, presión de medida en DPM (M2), valor de QCM en ppm_v).

En cada serie de medidas se realizó un ciclo en orden ascendente (partiendo de un caudal de dilución gas igual a cero hasta un caudal máximo de 5000 cm³/min) y otro descendente (desde 5000 cm³/min a cero), con el objeto de realizar el estudio de histéresis de los instrumentos. Con los caudales de dilución del gas seco y el caudal a través del tubo de permeación se obtienen los valores de concentración nominal empleando la ecuación 4-1.

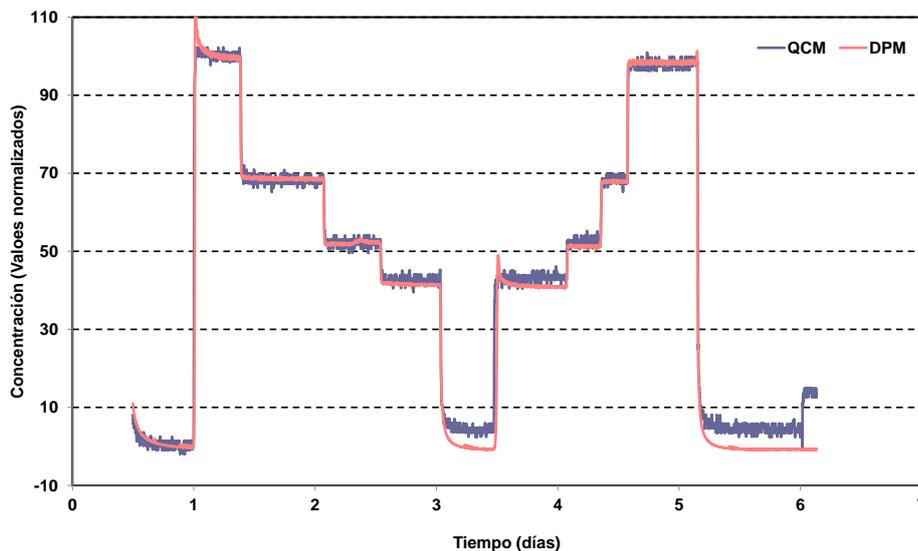


Figura 4-12 Resultados obtenidos para la serie 1, en valores normalizados

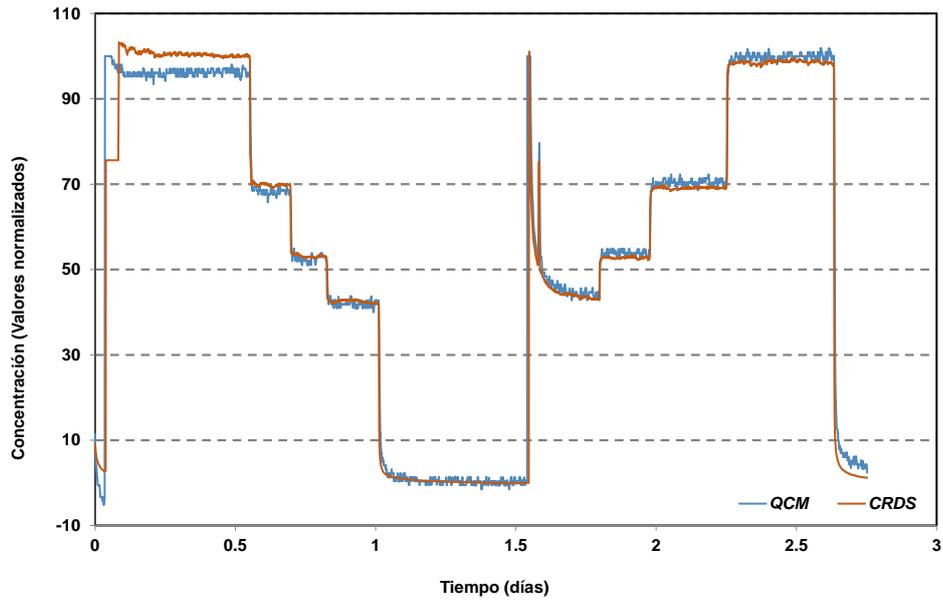


Figura 4-13 Resultados obtenidos para la serie 2, en valores normalizados

4.5. Resultados obtenidos

Se presentan a continuación los resultados de histéresis, estabilidad y tiempos de respuesta en tres instrumentos basados en tres principios de medida diferentes (condensación, microbalanza de cuarzo y espectrómetro cavity-ringdown). Se calcularon también, las correcciones e incertidumbres de los sistemas de medida

4.4.1 Caracterización de los sistemas de medida (Linealidad)

La repetibilidad de los instrumentos analizados (estimada a partir de la desviación estándar de las lecturas medidas) son acordes con su resolución (10 ppb_v para el QCM y, 5 ppb_v para el DPM) y del orden de la sensibilidad para el CRDS. En la Figura 4-14 se muestran los resultados obtenidos para los tres instrumentos. Realizando un ajuste lineal a los puntos de medición se obtuvieron unos valores de no-linealidad (estimada como la amplitud del residual máximo) inferiores a 5 ppb_v.

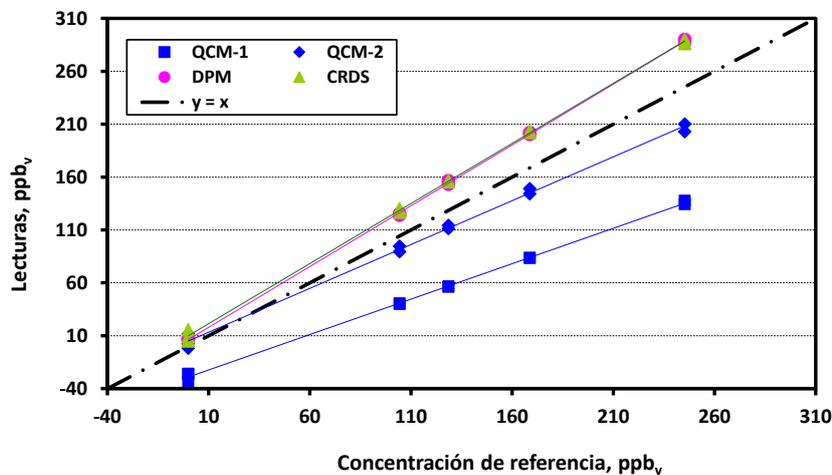


Figura 4-14 Correcciones de los tres instrumentos en función de la concentración

4.4.2 Evaluación de tiempos de respuesta

Los resultados de la determinación de los tiempos de respuesta se han normalizado a lecturas iniciales y finales de estado estacionario de cada instrumento para facilitar el análisis de datos y presentación.

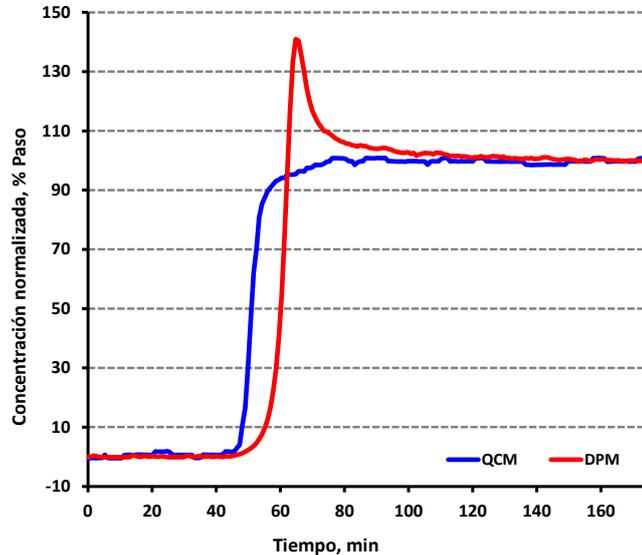


Figura 4-15 Tiempos de respuesta QCM vs DPM, (0 a 245) ppb_v, valores normalizados a % del paso

La Figura 4-15 muestra la comparación de los tiempos de respuesta entre el QCM y DPM para cambios entre cero y escala completa (245 ppb_v). La respuesta del QCM es significativamente más rápida que la del DPM, en el cual se puede observar un rebosamiento de casi 40% del paso, probablemente atribuible al ajuste del control PID interno del instrumento.

En el caso de pasos más pequeños (nominalmente 20 ppb_v) en el nivel bajo de concentración medidos, el DPM es ligeramente más rápido que el QCM, con ambos instrumentos que alcanzan un nivel del 90% en 16 minutos como se puede ver en la Figura 4-16.

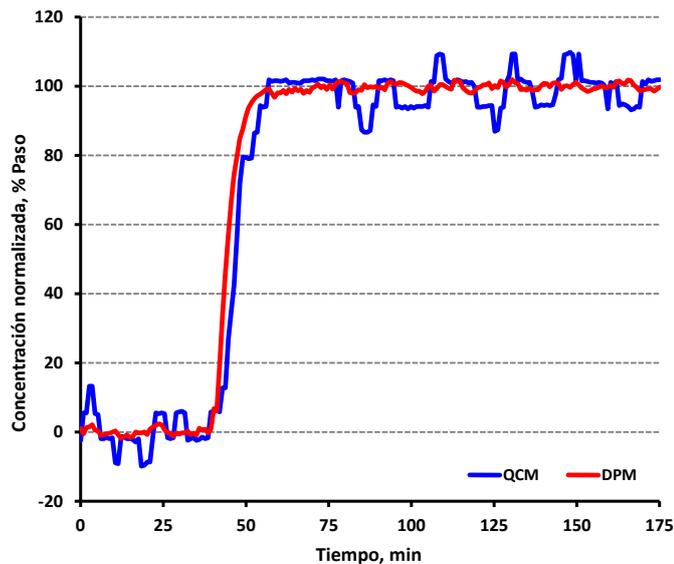


Figura 4-16 Tiempos de respuesta QCM vs DPM, (100 a 120) ppb_v, valores normalizados a % del paso

En el caso de pasos decrecientes de 245 ppb_v a 0 ppb_v, como se esperaba, el tiempo de respuesta para alcanzar la estabilidad aumenta sustancialmente en comparación con los resultados mostrados en cambios de concentración ascendentes. Sin embargo, el QCM fue más lento en responder inicialmente pero un poco más rápido en alcanzar el nivel final de estabilidad.

La concentración de salida del instrumento en función del tiempo, $\Delta C(t)$, a partir del cambio de paso en $t = 0$ se puede expresar como:

$$\Delta C(t) = (1 - e^{-t/\tau})\Delta C_F \tag{4-2}$$

Donde: t es el tiempo en s,
 τ es la constante de tiempo en s,
 C_F es el estado estacionario del valor final.

Cuando $t = \tau$, el nivel de concentración es 63.2 % del valor final y 90 % cuando $t = 5 \tau$. Como se puede ver en la Tabla 4-5, para un nivel de 63.2% el tiempo de respuesta es del mismo orden ante cualquier cambio de punto de consigna, consistente con los hallazgos en [Ste06].

Por otro lado, el largo tiempo requerido para alcanzar un nivel del 90% en pasos descendentes desde 245 ppb_v a 0 ppb_v a niveles tan bajos de concentración del vapor de agua, es causado por la dificultad de desorción de la superficie interna de las paredes de los tubos. Es por esta razón, por lo que se mantienen los tubos calefactados a la temperatura nominal de la salida del generador (60 °C).

Tabla 4-5 Tiempos de respuesta (QCM vs DPM)

Instrumento	Tiempo de respuesta (min)					
	Incremento paso 20 ppb _v		Decremento paso (245 ppb _v - 0 ppb _v)		Incremento paso (0 ppb _v - 245 ppb _v)	
	QCM	DPM	QCM	DPM	QCM	DPM
1 τ (63.2 %)	9.6	7.0	9.6	5.3	6.1	19.3
5 τ (90 %)	15.8	11.4	27.1	29.8	10.5	20.2

La Tabla 4-6 muestra los tiempos de respuesta obtenidos en la comparación entre el QCM y CRDS. Los resultados muestran que para pequeños cambios de punto de consigna (del orden de 20 ppb_v), La respuesta de ambos instrumentos es muy rápida, alcanzando un nivel del 90 % en aproximadamente 10 minutos, similar al encontrado en la comparación previa (ver Figura 4-17). Sin embargo, en pasos descendentes de 245 ppb_v a 0 ppb_v, la respuesta de ambos instrumentos es similar a la de un cambio pequeño en el punto de consigna para llegar al 63.2 % del nivel, pero el QCM necesita aproximadamente 15 min más que el CRDS para alcanzar el nivel del 90 %. Es interesante señalar que se necesita bastante más tiempo (más de 2 h para el CRDS y 1,5 h para el QCM) para alcanzar el nivel de 98 % (Figura 4-18).

Tabla 4-6 Tiempos de respuesta (QCM vs CRDS)

Instrumento	Tiempo de respuesta (min)			
	Incremento paso 20 ppb _v		Decremento paso (245 ppb _v - 0 ppb _v)	
	QCM	CRDS	QCM	CRDS
1 τ (63.2 %)	3.5	3.5	7.8	3.5
5 τ (90 %)	10.4	6.9	26.9	11.3

Esta evaluación demuestra la importancia de conocer de antemano el tiempo de respuesta nominal de los instrumentos a calibrar y el sentido de los cambios de punto de consigna (aumento o disminución de la concentración), antes de realizar medidas y especialmente sabiendo el tiempo necesario para alcanzar la estabilidad de las lecturas del instrumento.

Los resultados sugieren que es preferible realizar varios cambios de pasos más pequeños, a diferencia de un gran cambio en la concentración, ya que el tiempo necesario para alcanzar la estabilidad es menor y se pueden evitar rebosamientos.

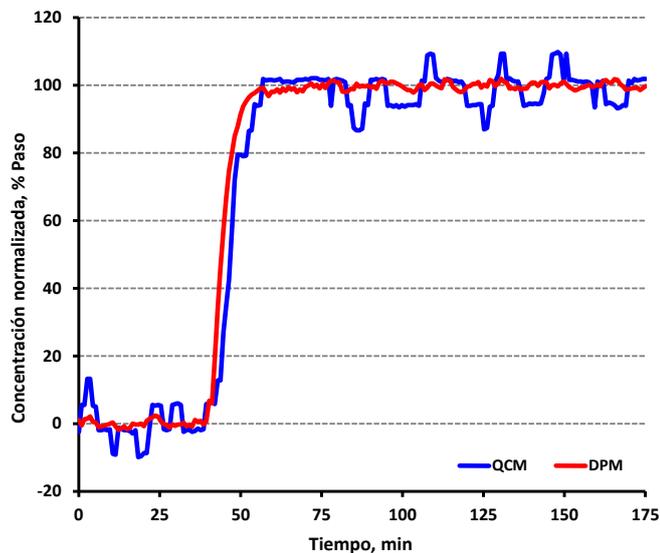


Figura 4-17 Tiempos de respuesta QCM vs CRDS, (100 a 120) ppbv, valores normalizados a % del paso

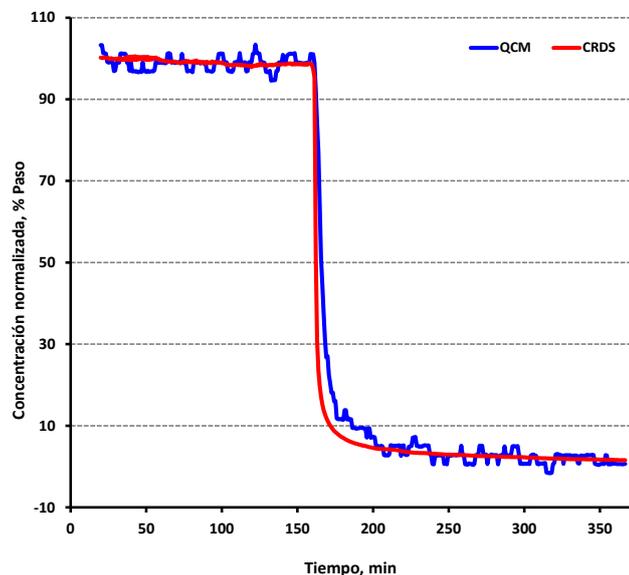


Figura 4-18 Tiempos de respuesta QCM vs CRDS, (245 a 0) ppbv, valores normalizados a % del paso

4.4.3 Estudio de histéresis

Uno de los factores importantes aplicables al uso de analizadores de trazas de humedad es la histéresis. Sin embargo, no es una práctica común incluir esta contribución en la estimación de incertidumbre dada por los laboratorios de calibración, ya que las medidas se realizan normalmente en niveles crecientes de humedad.

En este estudio, se han realizado una serie de medidas, entre 0 ppb_v y 245 ppb_v en varios pasos para aumentar y disminuir la concentración, con el objeto de cuantificar el valor de la histéresis (tomada como la diferencia entre las lecturas a los mismos valores nominales en concentraciones crecientes y decrecientes). Esta contribución debe tenerse en cuenta en la estimación de la incertidumbre expandida de medida.

En la comparación entre QCM y DPM, la histéresis obtenida ha sido entre 1% y 3% de la lectura (ver Tabla 4-7). Estos resultados son consistentes con las especificaciones generales del instrumento [AME01, MBW01].

La Tabla 4-8 muestra los valores de histéresis obtenidos para la comparación entre QCM y CRDS. Se puede observar que para el CRDS los resultados son significativamente mejor que para el QCM (donde se observaron valores de hasta el 5% de la lectura), mostrando la importancia de decidir el orden de las medidas y cuantificarlas en la estimación de incertidumbre.

Tabla 4-7 Resultados de histéresis de QCM y DPM

Concentración (ppb _v)	QCM		DPM	
	(ppb _v)	(%lectura)	(ppb _v)	(%lectura)
0.0	7.4		-1.8	
245.4	-3.4	-1.4	-3.6	-1.5
168.7	0.5	0.3	-1.8	-1.1
128.6	0.6	0.5	-3.5	-2.7
104.4	0.9	0.9	-1.6	-1.6

Tabla 4-8 Resultados de histéresis de QCM y CRDS

Concentración (ppb _v)	QCM		CRDS	
	(ppb _v)	(%lectura)	(ppb _v)	(%lectura)
0.0	-13.3		6.7	
245.4	-7.1	-2.9	3.7	1.5
168.7	-4.8	-2.8	1.5	0.9
128.6	-3.0	-2.3	1.1	0.8
104.4	-5.2	-5.0	-3.4	-3.3

4.4.4 Reproducibilidad del sistema

La Figura 4-14 muestra la comparación de las correcciones de tres instrumentos estudiados, incluyendo los resultados obtenidos en dos series de medidas: QCM versus DPM y QCM versus CRDS. Los valores de referencia fueron calculados en todos los casos, a partir de los valores de la tasa de pérdida de agua del tubo de permeación utilizado (indicados en la Tabla 4-1) y la relación de dilución, y solo se puede utilizar como referencia reproducible para actuar como una línea de base común durante el estudio.

Se observa claramente una buena compatibilidad entre los resultados obtenidos con el CRDS y el DPM con diferencias menores de 10 ppb_v en todos los puntos medidos. Se realizó el cálculo de los errores normalizados, calculados como la magnitud de la diferencia entre las correcciones de ambos instrumentos divididos por la suma cuadrática de sus incertidumbres, obteniendo en todos los casos valores menores que uno, lo que indica la compatibilidad de los resultados.

Sin embargo, en el caso del QCM, los resultados no han sido concluyentes. Al comparar los resultados obtenidos en ambas series de medidas, se observa una deriva significativa cerca del cero del instrumento, así como un pequeño cambio entre las pendientes de las dos curvas. El uso del analizador a unos niveles de concentración extremadamente bajos (en este caso por debajo del 1% de la escala total del instrumento, 100 ppm_v), donde el gas de referencia seco y el gas de muestra recorren caminos diferentes hacia la celda de medida, implica que ambos están expuestos a diferentes niveles de desgasificación que alteran su contenido de humedad. Aunque en cada medida se comparó con la medida de cero en la celda de referencia, la reproducibilidad del ajuste cero no se pudo asegurar que fuera óptimo, debido a la falta de transmisores de presión adecuados en la línea de gas puro en el momento de realizar las medidas.

Los resultados obtenidos con DPM y CRDS son consistentes, aunque las medidas no fueron realizadas en los mismos intervalos de tiempo, lo que indica que la reproducibilidad del gas de referencia generado el uso del tubo de permeación fue suficientemente bueno, pudiendo concluir que la deriva del tubo de permeación de referencia es insignificante en el estudio realizado.

4.4.5 Incertidumbre de medida

Al no disponer de trazabilidad de un patrón calibrado por debajo de -75 °C (1 μmol/mol), en el momento de realizar este estudio, en la estimación de la incertidumbre de medida de los resultados se han aplicado las especificaciones del fabricante para las contribuciones debidas a patrones del sistema de generación, [Sca08].

A efectos del diseño conceptual y la determinación de la idoneidad de los distintos elementos que conforman el sistema, esto no supone una limitación en cuanto a la validez de los resultados a nivel cualitativo y comparativo. En este sentido, los resultados se han normalizado con respecto al intervalo máximo y mínimo de las señales registradas para facilitar el análisis de los resultados.

Las principales contribuciones a la incertidumbre se deben a la concentración de referencia del generador [Sca08], principalmente: la calibración, estabilidad a largo plazo y coeficiente de temperatura del tubo de permeación; la calibración, estabilidad a largo plazo y coeficiente de temperatura de los medidores de flujo utilizados para establecer el dilución y flujo de permeación; la caracterización de la línea de gas de referencia y los efectos de posibles fugas.

La concentración de referencia de vapor de agua, C (en ppm_v), generada por el PTG es la indicada en la ecuación 4-1, y se expresa en función de la tasa de permeación (n , en ng · min⁻¹) y la suma de la dilución y flujos de gas húmedo (F y f , respectivamente, en cm³ · min⁻¹), multiplicado por el inverso de el volumen molar de agua (k_0) añadido a la concentración del gas cero, en ppm_v. Las contribuciones y sus coeficientes de sensibilidad que contribuyen a la incertidumbre de concentración de referencia, se indican en la

Tabla 4-9.

En la Tabla 4-10 y Tabla 4-11, se muestran las contribuciones a la incertidumbre expandida de la corrección de la indicación del DPM (donde los valores se han convertido a fracción de volumen para comparabilidad) y del QCM y CRDS. Se han tenido en cuenta todas las magnitudes de influencia correspondientes a los instrumentos de medida: resolución,

estabilidad a corto plazo (incluido ruido), histéresis, y en el caso del DPM, la medida de presión (incluyendo la incertidumbre de calibración del manómetro y su estabilidad a largo plazo).

Tabla 4-9 Cálculo de la incertidumbre de la concentración de referencia, $U(C)$

Magnitud de entrada X_i	Estimación x_i	Unidad	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad C_i	Contribución a la incertidumbre $u_i(y)$
Tubo Permeación	n	$ng.min^{-1}$	$u(n)$	rectangular	$\frac{k_0}{(f+F)}$	$\frac{k_0}{(f+F)} \cdot u(n)$
Caudal Tubo Permeación	f	$cm^3.min^{-1}$	$u(f)$	rectangular	$\frac{k_0 \cdot n}{(f+F)^2}$	$\frac{k_0 \cdot n}{(f+F)^2} \cdot u(f)$
Caudal Dilución Gas Seco	F	$cm^3.min^{-1}$	$u(F)$	rectangular	$\frac{k_0 \cdot n}{(f+F)^2}$	$\frac{k_0 \cdot n}{(f+F)^2} \cdot u(F)$
Fugas Línea "Gas Zero"	C_f	ppm_v	$u(C_f)$	rectangular	1	$u(C_f)$
	C_0	ppm_v	$u(C_0)$	rectangular	1	$u(C_0)$
Incertidumbre típica combinada $u(C)$						$u(C) = \sqrt{\sum u_i^2(y)}$
Incertidumbre expandida $U(C)$						$U(C) = ku(C)$

Tabla 4-10 Cálculo de la incertidumbre de la corrección del DPM

Magnitud de entrada X_i	Estimación x_i	Unidad	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad C_i	Contribución a la incertidumbre $u_i(y)$
Resolución	R	$^{\circ}C$	$u(R)$	rectangular	$\frac{\partial}{(\partial T)}$	$\frac{\partial}{(\partial T)} \cdot u(R)$
Medida de Presión	P	bar	$u(P)$	rectangular	$\frac{f(P, t_d) \cdot e_s(t_d)}{(P - f(P, t_d) \cdot e_s(t_d))}$	$\frac{f(P, t_d) \cdot e_s(t_d)}{(P - f(P, t_d) \cdot e_s(t_d))^2} \cdot u(P)$
Histéresis	h	ppm_v	$u(h)$	rectangular	1	$u(h)$
Estabilidad a corto plazo	e_x	ppm_v	$u(e_x)$	normal	1	$u(e_x)$
Sistema de Referencia	C	ppm_v	$u(C)$	normal	1	$u(C)$
Incertidumbre típica combinada $u(C)$						$u(C) = \sqrt{\sum u_i^2(y)}$
Incertidumbre expandida $U(C)$						$U(C) = ku(C)$

Tabla 4-11 Cálculo de la incertidumbre de la corrección del QCM y CRDS

Magnitud de entrada X_i	Estimación x_i	Unidad	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad C_i	Contribución a la incertidumbre $u_i(y)$
Resolución	R	ppm_v	$u(R)$	rectangular	1	$u(R)$
Histéresis	h	ppm_v	$u(h)$	rectangular	1	$u(h)$
Estabilidad a corto plazo	e_x	ppm_v	$u(e_x)$	normal	1	$u(e_x)$
Sistema de Referencia	C	ppm_v	$u(C)$	normal	1	$u(C)$
Incertidumbre típica combinada $u(C)$						$u(C) = \sqrt{\sum u_i^2(y)}$
Incertidumbre expandida $U(C)$						$U(C) = ku(C)$

El resumen de la incertidumbre expandida de medida, indicada en ppb_v , para los tres instrumentos estudiados, se muestra en la Tabla 4-12.

Con los resultados de incertidumbres obtenidos, se puede asegurar el cumplimiento de especificaciones para el DPM y QCM (del orden de $\pm 10 ppm_v$ y $\pm 20 ppm_v$ respectivamente) [MBW01], [AME01]. En ambos casos la mayor contribución a la incertidumbre es la debida al tubo de permeación y los caudales de generación, ya que se ha trabajado con especificaciones dadas por los fabricantes y no con incertidumbres de calibración propiamente dichas. El cálculo final podría verse reducido, utilizando la incertidumbre de calibración de la tasa de pérdida de vapor de agua con patrones trazables al SI.

No obstante, con los resultados obtenidos no se puede asegurar el cumplimiento de especificaciones del CRDS, que son difícilmente comprobables con los patrones actualmente disponibles en la actualidad, pero que es potencialmente una excelente herramienta de diagnóstico y validación del sistema con una sensibilidad excelente en un margen solo factible hasta la fecha en equipamiento de un orden de magnitud superior de coste y margen más estrecho, como es el APIMS [AIR01]. A pesar de esto, no es sorprendente la compatibilidad excelente de los resultados del CRDS con DPM, con las ventajas de un sistema espectroscópico transportable que no requiere los delicados y problemáticos sistemas de refrigeración mecánicos que tantos problemas dan en las intercomparaciones.

Tabla 4-12 Cálculo de la incertidumbre de la corrección del QCM y CRDS

Concentración Referencia	Primera serie		Segunda serie	
	QCM	DPM	QCM	CRDS
0.0	15.0	6.0	13.7	6.9
245.4	17.1	10.1	16.9	9.8
168.7	15.6	7.3	14.2	7.7
128.5	15.2	6.4	13.0	5.3
104.4	15.0	6.0	13.7	6.9

4.5 Conclusiones

En el estudio presentado en este capítulo se ha realizado el diseño e implementación de un sistema de generación de trazas de humedad basado en tubos de permeación, para la caracterización de analizadores de humedad y medidores de punto de rocío. El estudio se realizó en un margen de medición de entre 100 nmol / mol y 250 nmol / mol.

Se ha evaluado el comportamiento de la estabilidad a corto plazo, los tiempos de respuesta y la histéresis de analizadores de humedad basados en tres principios de medición diferentes (condensación, QCM y CRDS). Los resultados obtenidos permiten la determinación de los tiempos de secado necesarios y los criterios de aceptación y rechazo de las mediciones en las calibraciones. Los resultados obtenidos muestran que, en general, el DPM y el CRDS no muestran histéresis significativa y ofrecen una excelente repetibilidad en el margen estudiado. En contraste, el analizador QCM mostró una deriva de cero significativa y tiempos de respuesta diferentes al aumentar o disminuir las concentraciones de humedad.

Los valores de la incertidumbre expandida asignada (entre 6 ppb_v y 20 ppb_v) son apropiados para evaluar la conformidad con las especificaciones del instrumento de los analizadores DPM y QCM en el margen estudiado. Sin embargo, este sistema no es suficientemente preciso para probar la especificación declarada por el fabricante para el CRDS.

Los resultados corroboran que el sistema de generación, es adecuado para la calibración de DPM y QCM, utilizando como sistema monitor/patrón de transferencia un higrómetro de punto de rocío para medidores de punto de rocío (lectura con dependencia de la presión) y un CRDS en el caso de analizadores que emplean unidades de concentración por volumen (lectura independiente de la presión).

En el margen investigado, tanto el DPM como el CRDS mostraron resultados altamente satisfactorios en términos de repetibilidad conjunta con el generador y compatibilidad entre sí en el margen estudiado.

Capítulo 5

CALIBRACIÓN DE PATRONES DE TRANSFERENCIA CON EL PATRÓN ACTUAL

5.1. Introducción

En este capítulo se describe la caracterización de dos patrones de transferencia en el actual generador de humedad patrón de baja del laboratorio. Se describen las características y modos de funcionamiento del generador de dos presiones. Como patrones de transferencia se han elegido dos higrómetros de condensación de baja temperatura de la marca MBW.

Se describe en detalle la caracterización experimental de la eficiencia de saturación realizada con el mejor de los dos patrones de transferencia calibrados utilizando el actual patrón nacional.

Se detalla la instrumentación utilizada, los resultados obtenidos de la caracterización del patrón de transferencia y la comparación con una calibración realizada en el instituto designado de Suiza MBW.

5.2. Descripción del generador patrón

El actual patrón de humedad de baja, es un generador de dos presiones/dos temperaturas. El cual, básicamente se compone de un saturador, una válvula de expansión y una cámara de medida, como se ha descrito anteriormente en el apartado 3.2.1.

El proceso de generación de humedad de dos presiones/dos temperaturas, implica la saturación de aire o algún otro gas, como el nitrógeno, con vapor de agua a una temperatura y presión conocidas. El gas saturado de alta presión fluye desde el saturador, a través de una válvula reductora de presión donde la presión del gas se reduce hasta la presión de cámara, a las condiciones de presión y temperatura del punto de medida. En el caso en que ambas presiones (saturador y cámara) son siempre iguales, se denomina generador de dos temperaturas.

El generador de baja temperatura utilizado, es un generador comercial de la marca THUNDER SCIENTIFIC, modelo 4500, en el que a lo largo del tiempo se han realizado varias modificaciones, con el objeto de mejorar su eficiencia y conseguir niveles de incertidumbres más bajos.

La generación de humedad en el 4500 no depende de la medida de la cantidad de vapor de agua en el gas, sino que depende de las medidas de temperatura y presión solamente. La precisión del sistema está determinada por la exactitud de las medidas de temperatura y presión y sobre la constancia de ellas en todo momento. Cuando se alcanza el equilibrio del punto de ajuste, se puede utilizar la indicación de temperatura de saturación, presión de saturación, temperatura y presión en el punto de medida en la determinación de todos los parámetros higrométricos.

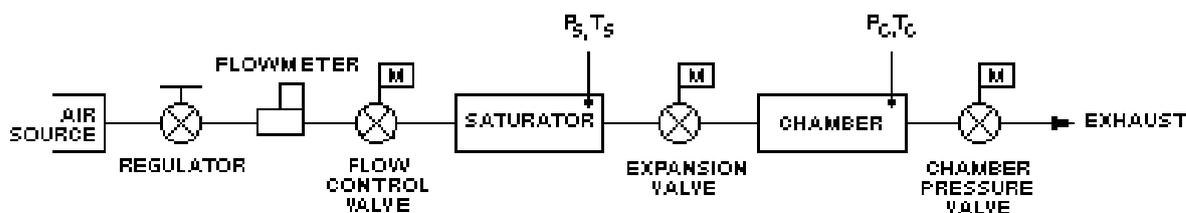


Figura 5-1 Esquema elemental del generador THUNDER 4500 [THU02]

5.1.1 Principio de funcionamiento y modos de operación

El generador dispone de tres modos de funcionamiento: modo purga, modo purga-bypass y modo generación. En la calibración de higrómetros del LabTH se usan los modos de purga y generación, que se describen a continuación.

El modo **purga** se utiliza después del proceso de llenado de agua del saturador. El llenado del saturador se realizará hasta observar la salida de gotas de agua en la salida “PRESSURE VENT”. Tras el llenado se realizarán las operaciones de eliminado de exceso de agua (Saturator clear) descritas en el manual técnico del generador [THU02]. La operación de llenado ha de ser realizada con una temperatura de saturador mayor de +5 °C.

El tiempo de purga se aprovechará para determinar la temperatura mínima alcanzable por el higrómetro, para realizar un proceso de secado correcto. Algunos instrumentos necesitan refrigeración auxiliar para alcanzar la temperatura establecida. No es necesario llegar a la temperatura mínima alcanzable, sino a una temperatura inferior en al menos 10 °C de la temperatura de rocío/escarcha⁷ mínima a calibrar (en nuestro caso – 85 °C, ya que la calibración de los patrones de transferencia, se va a realizar hasta – 75 °C).

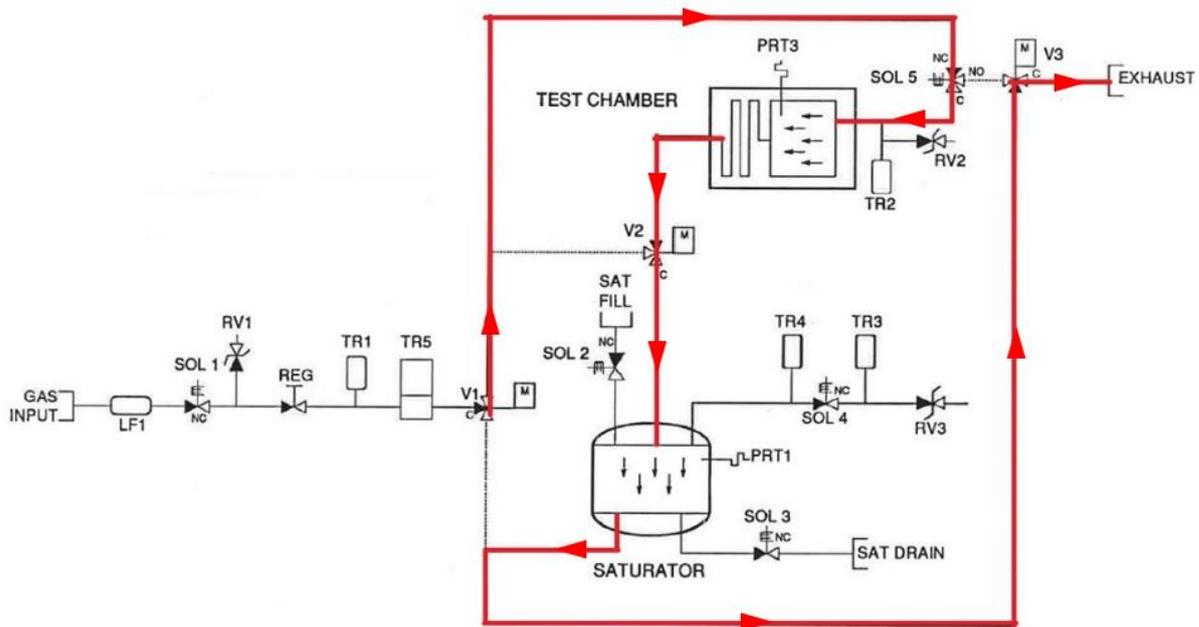


Figura 5-2 Diagrama funcionamiento generador 4500 (Modo Purga) [THU01]

El modo de purga se utiliza para proceder al secado de las tuberías, cámara e higrómetros. Se hace pasar el gas de entrada en primer lugar por la cámara de medida, después por la válvula de expansión, y finalmente por el saturador (ver Figura 5-2). Este modo se mantendrá el tiempo mínimo establecido en función de la temperatura de rocío mínima a medir (aunque a menudo es necesario utilizar periodos de purga de varios días de duración, dependiendo de la temperatura que se desee alcanzar, cuanto más baja sea la temperatura a conseguir, mayor tiempo de secado deberemos mantener).

Una vez transcurrido el periodo de purga, o tras observar que la estabilidad de los instrumentos se encuentra dentro de los límites establecidos como criterios de aceptación de estabilidad

⁷ Por debajo de 0 °C los valores indicados corresponden a saturación sobre hielo (punto de escarcha / frost-point)

durante un periodo mínimo equivalente al 20% del tiempo de purga estipulado, se selecciona el punto de consigna del saturador, utilizando el modo **generación**.

En este modo el gas de entrada sigue la ruta normal pasando por el saturador, válvula de expansión y cámara de medida (ver Figura 5-3).

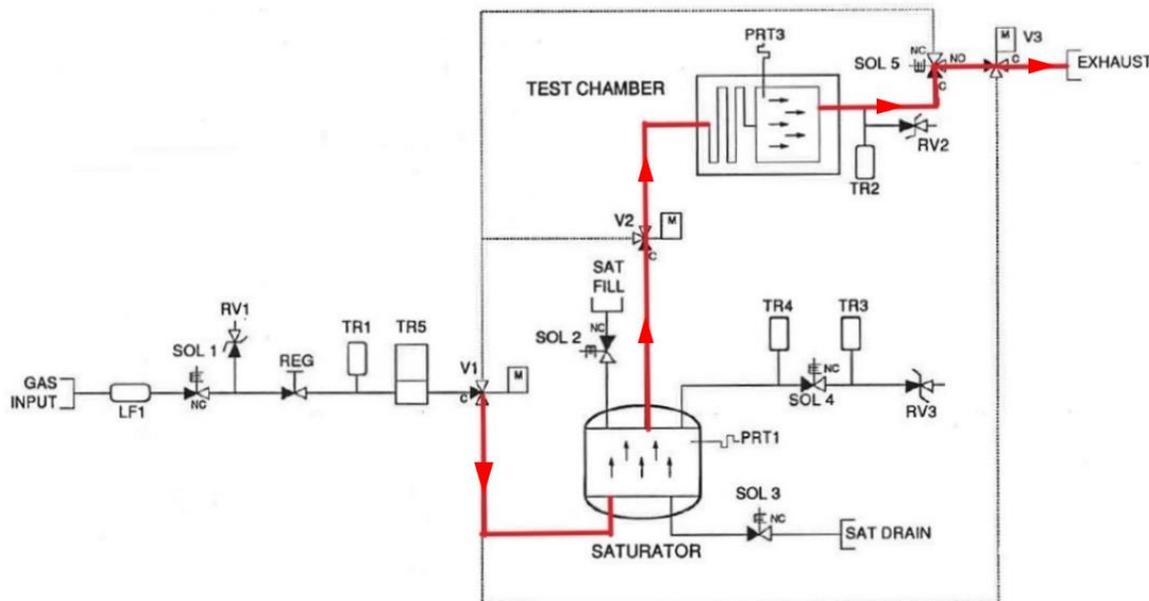


Figura 5-3 Diagrama funcionamiento generador 4500 (Modo Generación) [THU01]

Cuando la temperatura de saturación está estable, se realiza el cambio de modo (purga a generación), ajustando los parámetros de control del proceso, es decir, la presión deseada de generación y los ajustes de caudales en las líneas de medida.

5.1.2 Descripción del sistema

En la Figura 5-4 se muestra un esquema del montaje de calibración típico para la calibración de dos higrómetros de condensación. Se puede observar la ubicación de los higrómetros de transferencia que se han calibrado, el higrómetro monitor y los parámetros de medida necesarios para el análisis de resultados de la calibración.

Se muestra el montaje del higrómetro monitor (HIG MONITOR) y los dos higrómetros de transferencia (HIG1 y HIG2), cada uno de ellos con sus parámetros de medida asociados: P_i , T_{di} , q_i (presión temperatura de rocío/escarcha y caudal, respectivamente). Además, se muestran los parámetros de medida para la obtención de la temperatura de punto de rocío/escarcha de referencia: P_s (presión de saturación), T_s (temperatura de saturación), P_c (presión de cámara).

Para la obtención de la temperatura de punto de rocío/escarcha de referencia, se han dispuesto los siguientes patrones de medida:

- Dos patrones de medida de temperatura TRPP de 25 Ω , para la medida de la temperatura de saturación, T_s
- Un manómetro de precisión, para la medida de la presión de saturación, P_s
- Un manómetro de precisión, para la medida de la presión de cámara, P_c

Como se puede ver en la Figura 5-4, la toma de medida de los higrómetros no se realiza en la cámara de medida sino justo antes de ella. Esta es una de las modificaciones realizadas por el LabTH en el generador, con el objeto de mejorar su eficiencia. Con esto se consigue reducir el tiempo de estabilización del nivel de humedad del gas, al reducir la superficie en contacto con el mismo, quedando la cámara aguas abajo.

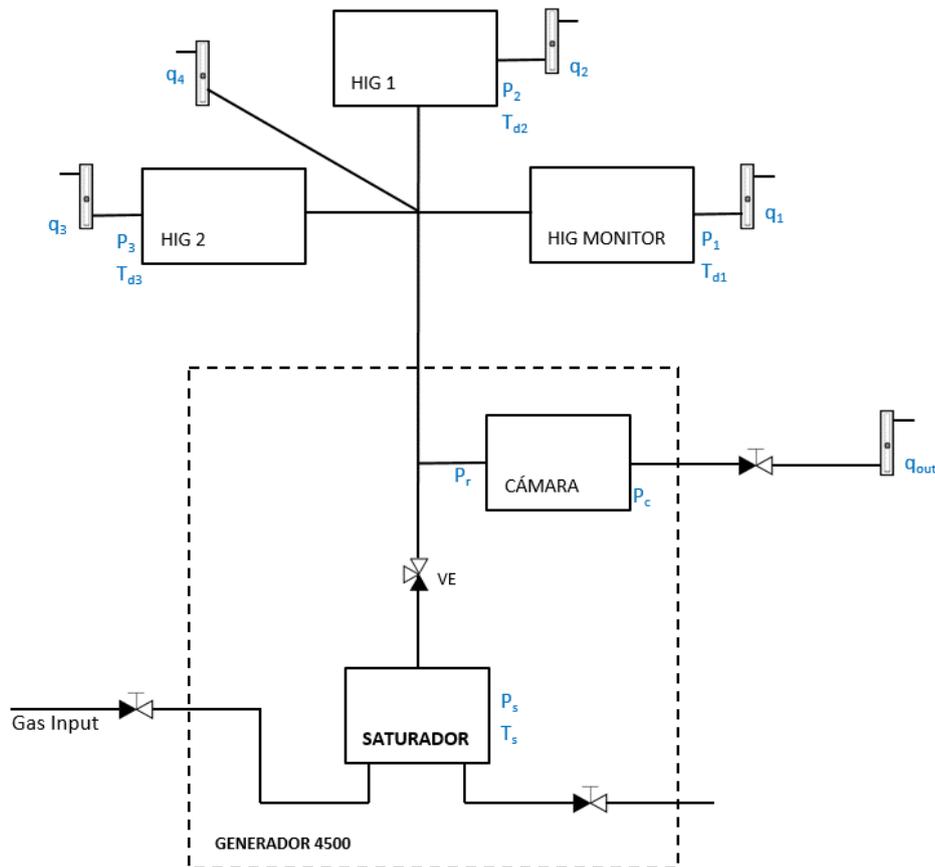


Figura 5-4 Descripción del sistema de generación y medida con generador 4500

En la figura se observa como en el ramal modificado se instalan, el higrómetro monitor para la comprobación en cada punto de medida de la temperatura de punto de rocío/escarcha del generador y los dos higrómetros de transferencia objetos de la calibración, con un rotámetro para controlar el caudal de gas a través de cada uno de ellos a la salida. Se ha añadido una cuarta línea de paso del gas, desde el cual se mide la presión P_c , ajustando el caudal del mismo para que la caída de presión entre este punto de medida y el punto de referencia del patrón de transferencia, sea despreciable.

Las dos TRPP van instaladas en el fluido termométrico (metanol) que rodea al saturador, a través de unos racores de compresión con olivas de teflón. Así mismo se tienen dos TRP para medir el gradiente de temperatura del saturador.

Se añadió también una resistencia calefactora en el racor y tubo de salida del saturador, para asegurar que no se produce hielo en la pared interna a medida que se baja temperatura, debido al distinto tiempo de respuesta del saturador y el tubo de salida, durante el cambio de temperatura.

Una vez estabilizada la temperatura, se apaga la calefacción. Toda la instrumentación del generador solo se emplea para el control de temperatura, presión y caudal y se emplean patrones externos para la determinación de la temperatura de rocío/escarcha generada.

En la salida de la cámara se ha colocado un rotámetro para controlar el caudal sobrante y como medio de comprobación de la suma de caudales total.

Además, se ha ubicado una toma de presión en la entrada de la cámara, P_r , que será el punto de referencia de medida de presión, desde donde se calculará la caída de presión entre la presión de cámara y la presión de medida de cada higrómetro.



Figura 5-5 Montaje de calibración con generador 4500

5.1.3 Instrumentación de medida asociada

La trazabilidad metrológica al SI, de la medida de humedad mediante el uso de un generador termodinámico (utilizado en el estudio de caracterización de higrómetros de transferencia desarrollado en este capítulo) se ha descrito en el apartado 3.4.

Para generar y medir una humedad conocida es necesario medir otros parámetros a parte de la temperatura de punto de rocío, ya sea para corregir las lecturas debido a la dependencia de un parámetro sobre otro (por ejemplo, la variación del punto de rocío debido a la caída de presión) o para obtener otras formas de expresión de la humedad, como la propia temperatura de punto de rocío.

En la caracterización realizada, utilizando el generador de 2-P, su funcionamiento depende de las siguientes magnitudes de medida: presión, temperatura y relación de mezcla de flujos.

A continuación, se explicará el equipamiento utilizado para cada una de las magnitudes que intervienen en la determinación de la temperatura de punto de rocío/escarcha. Se describe la trazabilidad, históricos de deriva de calibraciones y condiciones de calibración, de los patrones que intervienen en la determinación de la temperatura de punto de rocío / escarcha y cuyas

contribuciones más importantes (calibración, deriva, resolución), tienen son componentes fundamentales del cálculo de la incertidumbre de medida.

Como se podrá ver a continuación, se utilizan patrones de medida del más alto nivel metrológico, a nivel de INM, con la menor CMC posible. Los patrones disponen de un histórico de calibraciones elevado, en el que se puede detectar cualquier deriva significativa. Cabe destacar en este apartado las TRPP utilizadas para medir la temperatura de saturación con un histórico de más de 20 años con una deriva en todo el periodo analizado de menos de 3 mK. Con esto se quiere resaltar que es indispensable en un INM disponer de patrones de la máxima confianza y fiabilidad, para conseguir los mejores resultados en las medidas realizadas.

Tabla 5-1 Instrumentación para calibración de higrómetros en generador 4500

DESCRIPCIÓN	OBSERVACIONES
Generador de humedad de dos-presiones (Thunder Scientific 4500)	Punto de rocío -75 °C a +5 °C Caudal: 5 L/min
Higrómetro óptico de punto de rocío de baja temperatura (MBW)	-75 °C a 20 °C Salida directa TRP del espejo. Se usa como higrómetro monitor.
Termómetro de Resistencia de Platino Patrón ROSEMOUNT 162CE	Presurizable. Diámetro exterior 6 mm Calibrado en puntos fijos desde el PT Argón hasta el PF Galio. Para medir la temperatura de saturación
Manómetro Digital de Presión Absoluta de precisión RUSKA 6220	Para medir presión de saturación (P_s) y presión de cámara (P_c)
Puente de Resistencias en alterna con selector de entrada ASL F700	Margen: 0 a 4 Ω/Ω Resolución: 0,000 001 Ω/Ω Intensidad: 1mA (75 Hz)
Resistencia Patrón AC/DC de 25 Ω y 100 Ω en recinto termostático (TINSLEY 5685A)	Baja diferencia AC/DC Bajo coeficiente de temperatura
Termómetros de Resistencia de Platino	Diámetro 4 mm. Para control de gradientes en el saturador.
Rotámetros	0 l/min a 1 l/min 0 l/min a 5 l/min
Multímetro Digital de precisión con multiplexor de entrada HP 3458	8½ dígitos. Para medida de salidas analógicas de higrómetros a calibrar
Fuentes de alimentación Vcc	Para alimentar la resistencia de calentamiento en la salida del saturador, cuando se purga el mismo tras el llenado

5.1.3.1 Temperatura

Para las medidas de la temperatura de saturación se utilizan dos termómetros de resistencia de platino patrón (TRPP) de 25 Ω , marca ROSEMOUNT, modelo 162CE. La calibración de las mismas, se realiza en el laboratorio de temperatura del Centro de Metrología y Calibración (CMyC) del INTA [INT01], con trazabilidad al Centro Español de Metrología (CEM).

La calibración se realiza en puntos fijos con el procedimiento interno del laboratorio de temperatura [INT01], en: Punto triple del Argón (- 189,344 2 °C), Punto triple del Mercurio (- 38,834 4 °C) y Punto triple del Agua (0,01 °C). Sin embargo, si el termómetro se utiliza solamente a temperaturas por encima de -100 °C, como es nuestro caso, el efecto del PTAr es muy minoritario frente al del PTHg, por lo que se puede asumir el uso de la TRPP en todo el margen de trabajo, calibrando tan solo en los puntos triples del mercurio y del agua, como se muestra en el estudio realizado por el LabTH [INT02] y [Whi09].

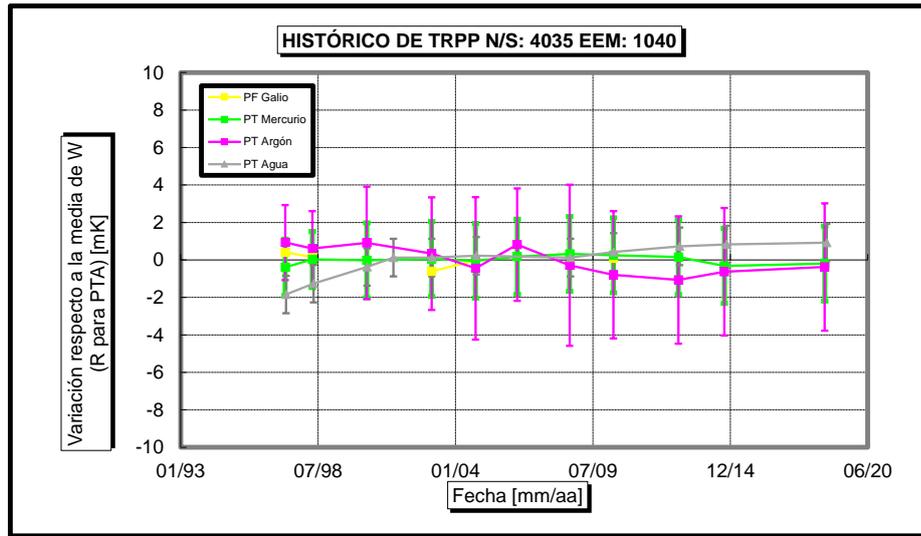


Figura 5-6 Histórico de calibración en puntos fijos de TRPP 25 Ω n/s: 4035

En la Figura 5-6 se muestra el historico de una de las dos TRPP utilizadas como patrones de medida de temperatura en el generador 4500. Los valores de deriva obtenidos a lo largo de las calibraciones periódicas son inferiores a 2 mK con unas incertidumbres de calibración de entre 1 mK y 3 mK.

5.1.3.2 Presión

Como patrones para la medida de la presión de saturación, P_s y de cámara P_c se utilizaron dos manómetros digitales de presión absoluta de precisión Marca RUSKA y modelo 6220, con márgenes de medida de (90 a 2100) kPa y (90 a 310) kPa, respectivamente.

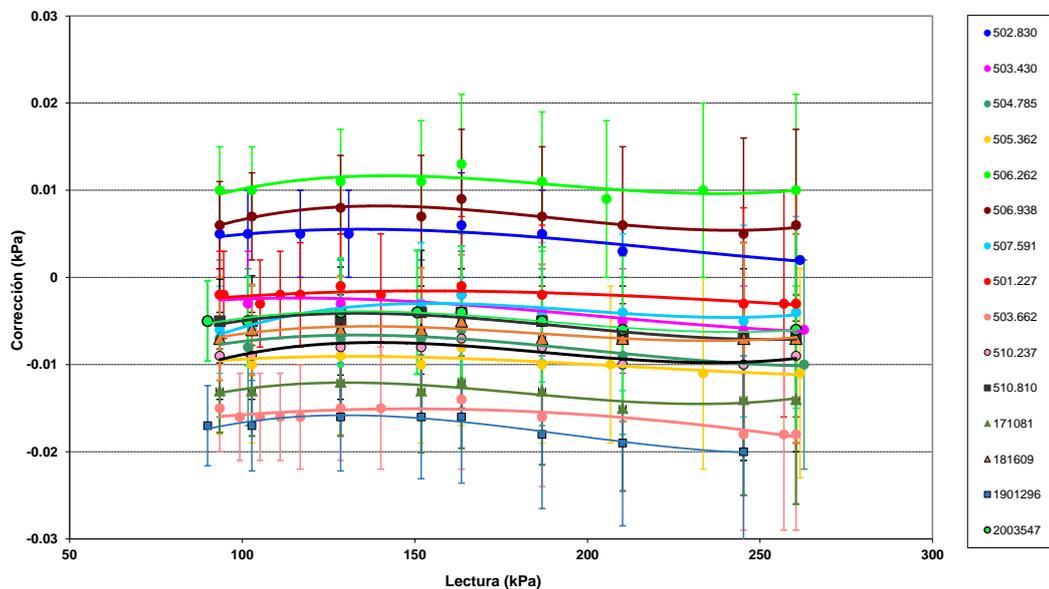


Figura 5-7 Histórico de calibración de manómetro RUSKA 6220 EEM-1144

La calibración se realiza en el laboratorio de Presión y Masa del CMyC, acreditado por ENAC y con trazabilidad al CEM [ENA21].

En la Figura 5-7 se muestra el histórico de calibración del manómetro utilizado para la realización de la medida de presión de cámara. Como se puede observar a lo largo de 15 calibraciones sucesivas con una periodicidad de 12 meses, los valores obtenidos de correcciones, cumplen con la especificación del fabricante de $\pm 0,01$ % FE, cuando se tiene en cuenta la incertidumbre de calibración con una probabilidad de cobertura del 95%.

5.1.3.3 Resistencia

Para la medida de resistencia de los TRPP se utiliza un puente de relación de resistencia ASL F17A, calibrado internamente con un divisor inductivo ASL F18RTU (con trazabilidad al PTB) y un módulo de resistencias ASL FR4, utilizando el procedimiento interno del laboratorio [INT03]. La calibración se realiza en valores de relación de 0 a 4. Como criterio de aceptación de las calibraciones se tiene en cuenta la especificación del fabricante de $4 \cdot 10^{-6}$ R/R en la que se ha tenido en cuenta la incertidumbre de calibración (del orden de $1 \cdot 10^{-6}$ R/R) y el error de medida. Como se observa en la Figura 5-8, en las calibraciones periódicas se puede evidenciar el cumplimiento de la especificación indicada.

El puente de relación se utiliza en modo resistencia interna OFF, es decir, que para la obtención de los valores de resistencia se utilizan resistencias patrón externas. Los valores de referencia de estas, multiplicado por el valor de relación medido por el puente, nos dan el valor de resistencia correspondiente a la TRPP.

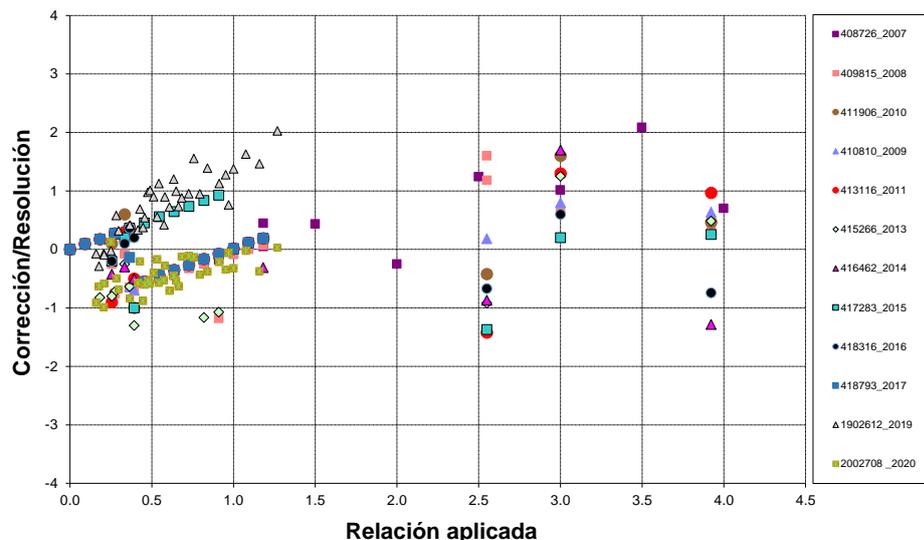


Figura 5-8 Histórico de calibración de Puente de resistencias n/s: 1181-7/313

Se utilizan dos resistencias de precisión TINSLEY 5685A, una de 25Ω para la medida de las TRPP Pt25 patrón y una de 100Ω , para la medida de la TRP Pt100 de la resistencia de los espejos de los medidores de punto de rocío. La calibración se realiza en el laboratorio de Electricidad del CMyc, acreditado por ENAC y con trazabilidad al CEM [ENA21].

En la Figura 5-9 se muestra el histórico de calibraciones periódicas de la resistencia de referencia de 100Ω . Como se puede observar, los valores de deriva son inferiores a $0,5$ ppm.

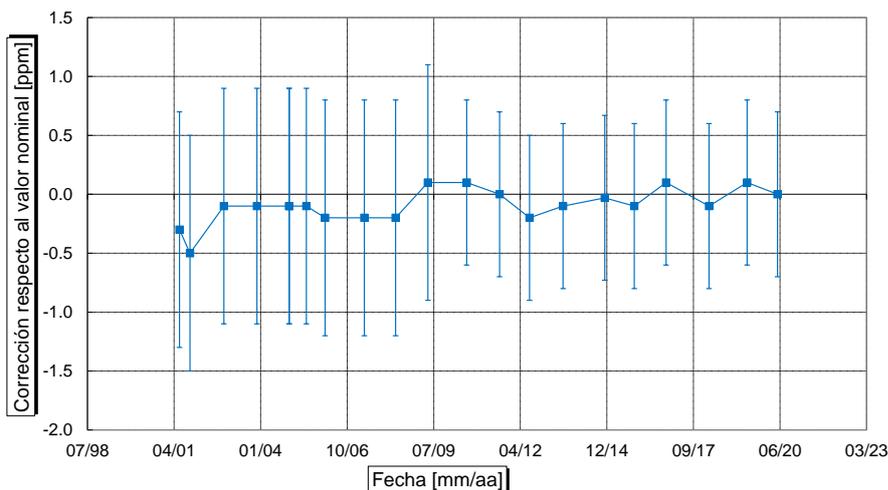


Figura 5-9 Histórico de calibración Resistencia patrón 100 Ω n/s: 279643

5.1.3.4 Caudal

La medida de caudal de cada uno de los higrómetros, se controla con un rotámetro incorporado en la salida del gas de cada uno de ellos. En cada punto de medida se comprueba con un caudalímetro calibrado, ajustando si fuera necesario al valor deseado.

Como se ha dicho anteriormente, el caudal no se utiliza explícitamente en las ecuaciones de la determinación de la temperatura de punto de rocío. Pero si es una magnitud que es necesaria controlar en cada una de las medidas, para asegurar los caudales requeridos en cada una de las partes del sistema, y éstos se ajusten a las especificaciones en las condiciones de validación del método de generación y medida [INT04].

En cada una de las medidas se ajustan los caudales de salida de cada uno de los higrómetros, a los valores especificados en la Tabla 5-5, conectando el caudalímetro calibrado a la salida de los rotámetros del correspondiente higrómetro, corrigiendo si es necesario.

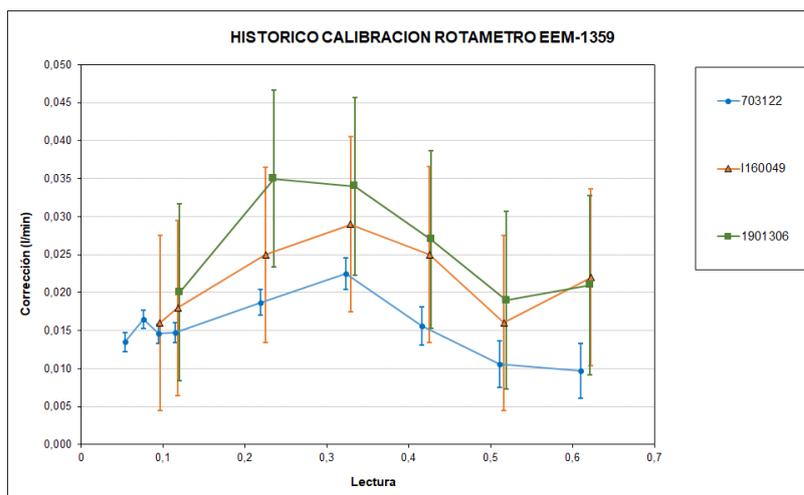


Figura 5-10 Histórico de calibración caudalímetro ABB 16132B031BNA0AAS, EEM-1359

En la Figura 5-10, se muestra el histórico de calibración de un caudalímetro utilizado para la realización de las correcciones de caudal en los higrómetros. Como se observa se ha calibrado en un margen hasta 0,65 l/min, suficiente para controlar el caudal de los higrómetros del orden de 0,5 l/min.

5.3. Precauciones especiales en el proceso de medida

Es importante que el sistema de muestreo no afecte al gas medido, sin aportar ni quitar agua. Los factores más frecuentes que pueden afectar al muestreo son gradientes de presión y temperatura, fugas, difusión, adsorción, etc.

Una medida esencial es mantener un caudal suficiente para asegurar la limpieza de la línea de muestreo; evitar fugas; adsorción y desorción debido a los materiales de construcción de tuberías, codos, racores, válvulas, etc.; evitar la retrodifusión de humedad en un sistema presurizado; evitar zonas muertas, etc.

A continuación, se comentan las particularidades más importantes a tener en cuenta sobre estos aspectos.

5.2.1 Materiales

Por debajo de -20 °C pr, la naturaleza higroscópica de los materiales utilizados en la línea de muestreo es significativa. Los materiales como el acero inoxidable, vidrio y níquel son apropiados para aplicaciones de humedad baja. El politetrafluoroetileno (PTFE), más conocido como teflón también es satisfactorio hasta -50 °C pr, cuando los errores por difusión son apreciables. El cobre, aleaciones de aluminio y polipropileno estabilizado de alta densidad son aceptables para temperaturas de punto de rocío mayores de -30 °C .

Nunca se deben utilizar tuberías de plástico, nylon o goma. El efecto de utilizar materiales higroscópicos es el de incrementar el tiempo de respuesta del sistema y en casos extremos no es posible secar el sistema por completo.

Como ejemplo del tiempo de secado de diversos materiales, podemos tomar el estudio publicado por el NPL [Ste06], resumido en la Tabla 5-2:

Tabla 5-2 Comparativa de tiempos de secado [Ste06]

Humidity condition	Time taken in hours for output humidity to reach within 10 nmol/mol of target (input) humidity			
	Stainless steel	Copper	PTFE	Nylon
With input frost point of -30 °C	0.5	1.5	0.45	12
With input frost point of -70 °C	3	7	-	-
At minimum frost point	92	113	32	12
Lowest frost point measured	-101 ± 1	-101 ± 1	$-75,1 \pm 0.5$	$-35,6 \pm 0.1$

En el LabTH y en el presente trabajo se han utilizado por defecto los materiales y calidades indicados en la Tabla 5-3, en función del margen de temperatura de punto de rocío/escarcha.

Como se describe en [Ste06], el efecto de la desorción en una temperatura de punto de escarcha de -70 °C utilizando un tubo de acero inoxidable de 2 metros, puede suponer tras tres horas una incertidumbre típica de $\pm 0,022\text{ °C}$ y tras cinco horas se reduciría a tan solo $\pm 0,005\text{ °C}$, una vez aplicada una corrección igual al semi-intervalo de la diferencia entre la temperatura de escarcha de salida y la de entrada.

Tabla 5-3 Materiales de tubo y racores

Temperatura de rocío, (°C)	Materiales
< -75 °C	Acero inoxidable AISI316. electropulido (P. ej. Dockweiler ULTRON®). Racores VCR® y soldadura orbital. Componentes de Vacío.
-75 °C < t_d < -30 °C	Acero inoxidable AISI316. electropulido (P.ej. Dockweiler FINETRON®). Racores de compresión Swagelok INOX. Componentes de Vacío.
> -30 °C	Acero inoxidable AISI316. químicamente limpio (P.ej. Dockweiler TCC®). Racores de compresión Swagelok INOX.
> -30 °C	Tubo PFA/ASTM D3307 Tipo II (P.ej. Swagelok PFA-T4-047-100). Racores de compresión Swagelok INOX.

5.2.2 Fugas

El efecto de las fugas sobre el punto de rocío/escarcha medido puede ser muy significativo, sobre todo en el caso de niveles muy por debajo de las condiciones ambientales del laboratorio. Para minimizar los efectos, se debe minimizar el número de componentes como válvulas y tés y eliminar zonas muertas en el sistema de muestreo. Las zonas muertas largas por ejemplo en las tomas de presión son a menudo causa de una respuesta muy lenta. Se deben evitar las fugas en el sistema, en particular en sistemas que se utilizan a presiones inferiores a la presión atmosférica. Una pequeña fuga del ambiente puede alterar la medida en mayor o menor grado dependiendo de la humedad medida.

Para minimizar los errores debidos a fugas es recomendable presurizar el sistema para que en caso de fuga ésta sea hacia el exterior. Cabe destacar que para humedades muy bajas existe una difusión de humedad del exterior aun cuando exista una fuga por sobrepresión [Ste06, Hei08]. La presión atmosférica en el INTA debido a la altitud sobre el nivel del mar, típicamente sobre los 950 hPa, permite mantener la presión en los sistemas de medida a una presión absoluta nominal de 1013 hPa. Se debe continuar el tubo tras el instrumento de medida para reducir el efecto de la difusión.

5.2.3 Contaminación

La contaminación incrementa el tiempo de respuesta e induce errores en los instrumentos como el higrómetro de espejo enfriado. Es imprescindible quitar los restos de aceite de las paredes interiores de las tuberías metálicas que son debidos al proceso de fabricación. Se puede utilizar tricloroetileno (TCE) u otro disolvente similar para eliminar la grasa o aceite.

Para una limpieza óptima se usará ácido fosfórico diluido para quitar la mayoría de los contaminantes solubles. La última etapa del proceso de limpieza siempre consiste en el lavado con agua desionizada. Se repite este proceso varias veces hasta eliminar la contaminación que pueda haber debajo del aceite o grasa. Tras la última limpieza con agua desionizada se purga el sistema con aire seco o nitrógeno seco. Lo más recomendable es adquirir los tubos sin soldadura y con las calidades de limpieza o acabado superficial indicados anteriormente.

5.2.4 Tiempos de estabilización

Los tiempos de estabilización son mayores para los puntos de rocío bajos y cuando se varía la humedad de mayor a menor punto de rocío es unas diez veces mayor que a la inversa. A continuación, se resumen los factores que determinan el tiempo de respuesta del sistema:

- Volumen de la cámara de muestreo
- Características del flujo en la cámara
- Materiales de construcción de la cámara
- Materiales de construcción del sensor
- Longitud del tubo de muestreo
- Caudal en el tubo de muestreo
- Temperatura ambiente
- Presión absoluta
- Limpieza del sistema
- Número de racores, codos, etc.
- Nivel previo de humedad
- Calidad de acabado de la superficie
- Tensión de vapor de agua.

Cuando se miden humedades bajas el condensado puede tardar un tiempo considerable en formarse tras un ciclo de calentamiento del espejo, incluso llegando a tardar varias horas a -65 °C pr [Ste06]. El tiempo requerido se dobla aproximadamente para cada 5 °C pr por debajo de esta temperatura, porque una reducción de 5 °C pr corresponde a una reducción del 50% de la tensión de vapor.

5.2.5 Acondicionamiento de instrumentos previo a la calibración (purga)

De los apartados anteriores queda patente la necesidad de acondicionar las superficies del instrumento en contacto con el vapor de agua, previo a la calibración. Esto se realiza generalmente sometiendo el instrumento a un nivel de humedad más bajo al que se va a medir para eliminar el vapor de agua no deseado.

Si todas las superficies (tuberías, codos, válvulas, etc.) se secan demasiado no se produce ningún efecto negativo sobre el instrumento, pero en casos de humedades muy bajas (por debajo de -75 °C), tiene el inconveniente de que se tiene que esperar a que la tubería se humedezca de nuevo hasta entrar en equilibrio con el gas.

Tabla 5-4 Tiempos mínimos de secado en la calibración de higrómetros

TIEMPOS MÍNIMOS DE PURGA	
LIMITE INFERIOR	TIEMPO (HORAS)
$t \geq 0$ °C	12
-20 °C $\leq t < +0$ °C	24
-40 °C $\leq t < -20$ °C	48
-60 °C $\leq t < -40$ °C	72
$t < -60$ °C	96

Con la experiencia adquirida a lo largo de los años en el LabTH, se han establecido los tiempos mínimos de purga a efectos orientativos, que se muestran en la Tabla 5-4, siendo en todo caso conveniente monitorizar el nivel de secado mediante la lectura de los instrumentos (o como mínimo el patrón si el nivel de purga se encuentra por debajo de las posibilidades de medida del instrumento a calibrar).

En la calibración por comparación, lo verdaderamente importante no es que se haya producido el secado completo de la línea, sino que las líneas de muestreo del patrón e instrumento a calibrar sean lo más parecidas posible, de forma que los niveles de secado y desorción afecten por igual a ambos. Por tanto, será suficiente obtener una curva de secado en la cual, durante el tiempo de medida, se obtenga una dependencia temporal en el mismo sentido y con una pendiente similar, que permita que la contribución de incertidumbre sea consecuente con el nivel de incertidumbre requerido y dentro de los criterios de aceptación y rechazo de estabilidad establecidos para el nivel de humedad medido.

5.2.6 Utilización de higrómetros ópticos de punto de rocío

5.2.6.1 Conexionado

Se utilizará el mínimo de racores y tuberías, los primeros siempre de acero inoxidable y los últimos podrán ser de teflón para medidas por encima de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se procurará utilizar tubería limpia (electropulida para medidas $< -60\text{ }^{\circ}\text{C}$). En caso contrario y para racores sin limpieza garantizada se limpiarán previamente siguiendo los procesos de limpieza habituales.

La conexión se realizará directamente a la entrada de la cabeza, con cualquier otro instrumento (rotámetro, etc.) caudal abajo.

5.2.6.2 Limpieza del espejo

La calidad del resultado de una medida depende en gran medida de la correcta limpieza del espejo del higrómetro, así como la zona alrededor del mismo en contacto con el gas medido. El proceso seguido en la limpieza de los higrómetros en LabTH es el siguiente:

- Accionar un ciclo de evaporación de condensado (AMC, CBC, ABC, según el fabricante).
- Con el cabezal del instrumento a temperatura ambiente y con el espejo libre de condensado, quitar la tapa para acceder al espejo.
- Se limpiará primero el espejo con alcohol. La limpieza se realiza con una presión suave y un movimiento de un lado al otro, arrastrando una gota de alcohol sin volver sobre la superficie limpia. Con el mismo bastoncillo se podrá limpiar la zona alrededor del espejo.
- Colocar dos bastoncillos nuevos en el recipiente de capacidad nominal 50 ml, llenado hasta la mitad con agua bi-destilada o desionizada. Se cogerá uno de los bastoncillos y se enjuagará con agua del mismo tipo e inmediatamente se aplicará una gota grande de agua sobre el espejo. Sin retirar el bastoncillo se arrastrará la gota a lo largo del espejo utilizando la propia tensión superficial. Si el movimiento es suave el espejo se quedará perfectamente seco. Nunca se deberá intentar secar el espejo con un bastoncillo seco ya que inevitablemente quedan residuos del proceso de fabricación del mismo.
- Para algunos instrumentos con acceso adecuado, se puede emplear como método alternativo un chorro de agua bi-destilada o desionizada.

- Repetir la operación anterior si fuere necesario hasta obtener una superficie perfectamente limpia.
- Reemplazar la tapa anteriormente retirada.



Figura 5-11 Detalle de limpieza del espejo de un higrómetro MBW 373LX [MBW02]

Es importante realizar el proceso de limpieza antes de cada medida, para así evitar posibles contaminaciones durante el período de estabilización previo, que pudieran producirse durante los cambios de los puntos de consigna de temperaturas.

5.2.6.3 Temperatura mínima alcanzable por el espejo

Con el fin de obtener una medida de temperatura de rocío fiable, es preciso que el espejo del higrómetro de punto de rocío sea capaz de alcanzar una temperatura de al menos 5 °C por debajo de la temperatura de rocío nominal a medir.

Es por tanto necesario comprobar que este criterio se cumple mediante la medida de una muestra de aire con un punto de rocío muy inferior a la que se desea medir (por ejemplo, la línea seca del laboratorio).

Dicha comprobación debe registrarse en el registro correspondiente (hoja de toma de datos etc.) y en caso de la emisión de un certificado de calibración debe indicarse esta circunstancia.

Por regla general se aprovechan los periodos de purga previa a las calibraciones para realizar esta prueba.

5.2.6.4 Uso del microscopio o endoscopio

El microscopio es una herramienta muy útil que permite reducir el tiempo empleado en comprobar la existencia de contaminación al poder observar directamente el grosor de la capa de condensado. Si la limpieza del espejo no es satisfactoria se observa una apariencia difusa o irregular.

La forma del condensado en el espejo puede ser una componente de incertidumbre significativa en circunstancias extremas. Se pueden formar gotas de agua o cristales de hielo muy grandes durante condiciones de humedad transitorias, introduciendo gradientes de temperatura o incluso oscilaciones en el control del grosor de la capa de condensado. En algunos casos se pierde completamente el control de la capa de condensado.

5.2.6.5 Medidas de temperatura de rocío próximas a 0 °C

Se deberá asegurar la fase del condensado (rocío / escarcha). Para obligar la formación de escarcha, reducir la temperatura aplicando el máximo de potencia a los elementos Peltier hasta

formar una capa de hielo, evitando después en la subida que se sobrepase la temperatura de 0 °C y se forme rocío de nuevo.

5.2.6.6 Medidas de temperatura de rocío entre – 40 °C y 0 °C

Por debajo de 0 °C pr puede formarse una capa de rocío superenfriada en vez de cristales finos de hielo. Desafortunadamente las condiciones estables, limpias y libres de vibración del laboratorio que se requieren para los trabajos de calibración hacen más probable la formación de una capa estable de rocío que en un ambiente industrial.

Es mucho más probable la formación de rocío hasta entre -20 °C y 0 °C y en algunos casos hasta -40 °C. En la práctica parece que muchos higrómetros industriales forman hielo con más facilidad quizás debido a la naturaleza y acabado de la superficie del espejo. La tensión de vapor sobre una capa de rocío es mayor que sobre hielo a la misma temperatura y la única manera de determinar la diferencia es por observación directa mediante un microscopio o endoscopio.

5.2.6.7 Ganancia

La ganancia del amplificador que controla la temperatura del espejo afecta el grosor de la capa de condensado, el tiempo de respuesta y la estabilidad en diversas condiciones de humedad. Una ganancia alta mejora el tiempo de respuesta y la estabilidad a humedades bajas, pero produce una tendencia a oscilar en humedades altas. Incrementar la ganancia reduce el espesor de la capa de condensado.

5.4. Proceso de medida

Para la calibración de los higrómetros se han seguido las instrucciones del procedimiento interno del laboratorio [INT04] y [Mac98].

La siguiente tabla detalla la configuración y puntos de consigna en cada punto de calibración. Las columnas corresponden a la temperatura de punto de escarcha, temperatura de saturador, presión de saturador, presión de cámara, caudal de aire seco del generador y caudal de medida de los higrómetros.

Tabla 5-5 Configuración del generador 4500. Valores para saturación sobre hielo

t_d (°C ⁸)	t_s (°C ⁹)	p_s (kPa)	p_c (kPa)	Q (l/min)	$q'p_2$ (l/min)
-75	-68,60	282,69	101,35	2,7	0,52
-70	-63,06	282,69	101,35	2,7	0,52
-65	-57,61	282,69	101,35	2,7	0,52
-60	-52,55	282,69	101,35	2,7	0,52
-50	-41,48	282,69	101,35	2,7	0,52
-45	-36,11	282,69	101,35	2,7	0,52
-40	-30,62	282,69	101,35	2,7	0,52
-30	-19,88	282,69	101,35	2,7	0,52
-25	-14,43	282,69	101,35	2,7	0,52
-20	-8,96	282,69	101,35	2,7	0,52
-10	-0,93	220,34	101,35	2,7	0,52
-5	5,0	137,90	101,35	2,7	0,52

⁸ Punto de escarcha (frost point)

⁹ Punto de consigna corregido según estudio de temperaturas original

Se parte inicialmente del control a 1 l/min antes de pasar en tres pasos a 2,7 l/min. Se debe cumplir que el caudal total seleccionado en el generador debe ser igual a la suma de caudales que pasa por cada higrómetro y el caudal residual de salida de la cámara del generador (ver Figura 5-4).

De esta forma:

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_{out} = 2,7 \text{ l/min} \quad 5-1$$

5.3.1 Calibración en los puntos de medida

La calibración en cada punto consiste en la ejecución consecutiva de las siguientes operaciones hasta completar el número de puntos requerido:

- Seleccionar el punto de consigna deseado en el generador
- Esperar hasta que el generador alcance las condiciones nominales deseadas
- Pasar los higrómetros a modo medida si éstos se encuentran en reposo (STBY)
- Realizar de un ciclo de evaporación de condensado en todos los higrómetros
- Comprobar estado y forma del condensado (uso del microscopio / endoscopio)
- Proceder al registro secuencial de datos. Para registros automáticos prolongados (análisis posterior o diferido), seleccionar la primera ventana de datos que cumpla con los criterios y para registros en tiempo real (directo) tomar todas las lecturas.
- Verificar el cumplimiento de los criterios de aceptación y rechazo, indicados a continuación
- Ajustar la temperatura calefacción y refrigeración auxiliar (si procede)

5.3.2 Estudio de caídas de presión

La temperatura de punto de rocío es un parámetro que depende de la presión absoluta, por lo que la caída de presión resultante del caudal de muestreo ha de ser tomada en cuenta [Mit12]. A medida que sube la temperatura de punto de rocío, la fracción molar se incrementa y el caudal volumétrico también se incrementa para un mismo caudal de aire seco.

Se realizó el estudio de caídas de presión a cada uno de los dos higrómetros calibrados, para obtener la caída de presión a un caudal volumétrico de 0,50 l/min en condiciones de 23 °C y 1013,25 hPa. Para ello se utilizó un medidor de presión diferencial, midiendo la diferencia de presión entre el punto de referencia, P_r , y la salida de gas de cada uno de los higrómetros, P_i , según la Figura 5-4. (ver con más detalle en la Figura 5-12).

Como se observa en la Figura 5-13, los resultados obtenidos no son especialmente significativos, aunque estos valores fueron corregidos para cada instrumento.

Para medidas de punto de rocío superiores a 0 °C, los valores de caídas de presión si tienen un interés relevante ya han de ser tenidos en cuenta en las correcciones de presión ya que se pueden obtener valores de entre 50 hPa y 75 hPa, para una distancia de tubo de 2 m, entre el punto de referencia de la cámara y el del higrómetro.

En el Anexo I, se muestra un estudio más amplio, llevado a cabo por el LabTH, sobre la evaluación del caudal y las caídas de presión en los distintos generadores patrón.

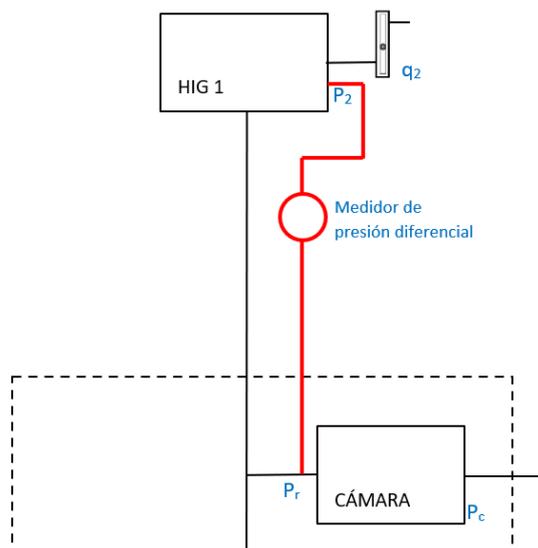


Figura 5-12 Detalle de conexión del manómetro de presión diferencial para la medida de la caída de presión

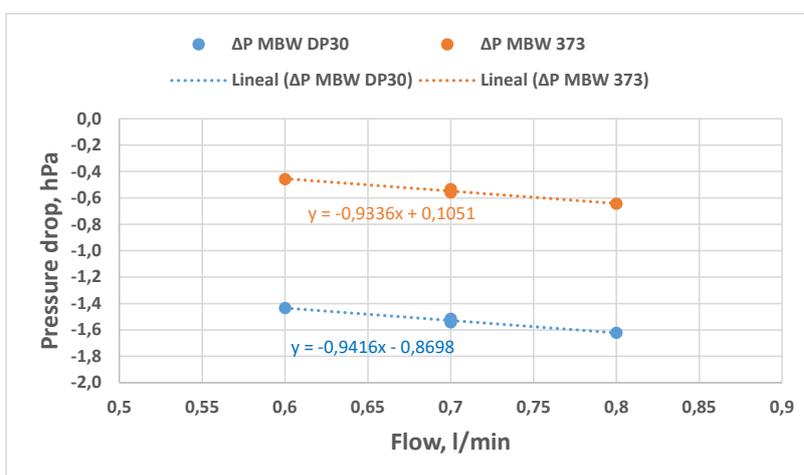


Figura 5-13 Resultados de caídas de presión en los higrómetros calibrados

5.3.3 Criterios de aceptación y rechazo

Para la obtención de la Capacidad de Medida y Calibración (CMC) se considerarán estables las medidas cuando tras observar un registro con tendencia estable, la desviación típica de los patrones de cada una de las magnitudes, sea menor o igual a los valores indicados en las siguientes tablas. La uniformidad, expresada como el semi-intervalo de la diferencia entre patrones, sea menor o igual a los valores indicados en las tablas que se indican a continuación.

La estabilidad de temperatura se considera como la máxima desviación típica de las temperaturas obtenidas de las lecturas de los TRPP. La uniformidad se considera como la diferencia máxima de cualquiera de las temperaturas obtenidas de las lecturas de los dos TRPP Pt25 con respecto a la media de los mismos.

Tabla 5-6 Criterio de aceptación de estabilidad y uniformidad de temperatura de saturación [INT04]

Margen	Estabilidad	Uniformidad
$-75\text{ °C} \leq t < -50\text{ °C}$	0,030 °C	0,030 °C
$-50\text{ °C} \leq t < -35\text{ °C}$	0,020 °C	0,025 °C
$-35\text{ °C} < t \leq 10\text{ °C}$	0,010 °C	0,015 °C

El criterio de aceptación de la estabilidad de presión de saturación y cámara se obtiene como la desviación típica de las lecturas del manómetro.

Tabla 5-7 Criterio de aceptación y rechazo de la estabilidad de la presión del saturación y cámara [INT04]

	Margen	Estabilidad
Presión de saturación (P_s)	$2 \text{ MPa} \leq P_s < 1 \text{ MPa}$	200 Pa
	$1 \text{ MPa} \leq P_s < 0,31 \text{ MPa}$	100 Pa
	$310 \text{ kPa} \leq P_s < 100 \text{ kPa}$	30 Pa
Presión de cámara (P_c)	$200 \text{ kPa} \leq P_c < 100 \text{ kPa}$	20 Pa

5.5. Resultados experimentales

En cada punto de medidas, se han obtenido el siguiente conjunto de valores:

Patrones:	Temperatura de saturación ¹⁰ , t_s Presión de saturador, p_s Presión de medida ¹¹ , p_c
Instrumento:	Temperatura de rocío/escarcha ¹² (en unidades de resistencia) Temperatura seca (si aplica) Caudal volumétrico Presión Temperatura de calefacción de la cabeza

5.4.1 Ecuaciones para el cálculo de la temperatura de referencia de punto de escarcha

Partiendo de los valores de temperatura de saturación, t_s ; presión de saturación, p_s , y presión de cámara, p_c ; debemos calcular la temperatura de punto de escarcha.

Aplicando la ecuación 2-4 a un generador de humedad de dos presiones tendríamos la siguiente expresión:

$$\frac{e_s(T_s) \cdot f(T_s, p_s)}{P} = \frac{e_c(T_c) \cdot f(T_c, p_c)}{P} \quad 5-2$$

Utilizando el subíndice s , para referirse a las condiciones del saturador, y el subíndice c , para referirse a las condiciones de la cámara o punto de medida.

En la ecuación 5-2 se obtiene el valor de la tensión de vapor de saturación, e_s , a partir de la fórmula desarrollada por Wexler sobre agua (1976) [WyG76] y hielo (1977) [Wex77], expresada en la ecuación 2-29. Para calcular los factores de no idealidad en la ecuación 5-2, utilizamos la ecuación de Greenspan (2-38) que realizó un ajuste al factor de no idealidad utilizando los datos y correlaciones de Hyland [Hyl75] a una ecuación más simplificada.

¹⁰ Obtenida como la temperatura media de dos TRPP en el baño del saturador. Se obtienen valores de relación de resistencia para cada TRPP, que se multiplican por la resistencia de referencia, obteniendo el valor de resistencia. A continuación, se realiza la conversión a la unidad física de temperatura utilizando la función de conversión (función de desviación de la EIT-90 [CEM00])

¹¹ Este valor se corregirá para cada instrumento empleando la diferencia de presión obtenida en el estudio previo entre el punto de referencia del generador y el del mensurando

¹² Se realiza la conversión a la unidad física de temperatura utilizando la función de conversión resistencia a temperatura según UNE-EN60751:2008 [UNE08]).

Volviendo a la ecuación (5-2), la variable que se desea conocer es T_c , ya que en el punto de medida coincidirá con T_d , es decir, la temperatura de rocío/escarcha que se desea conocer. Por lo tanto, dicho valor se puede conocer midiendo las tres variables del sistema: temperatura y presión del saturador, T_s y p_s , y presión de la cámara, p_c .

Si de la expresión 5-2 se despeja $e_c(T_c)$, se tiene un problema: a ambos lados de la ecuación tenemos dos parámetros dependientes de T_c , que además es el valor que se desea obtener. Para resolver esta situación se realiza un método de cálculo reiterativo hasta encontrar un valor cuya diferencia a ambos lados de la ecuación sea inferior a un valor de precisión considerado como aceptable.

5.4.2 Resultados obtenidos

Como se ha dicho anteriormente se han caracterizado dos higrómetros de condensación en el margen de (-75 a -5) °C de punto de escarcha. Los equipos elegidos para este estudio, fueron los siguientes:

- Higrómetro MBW DP-30 (EEM-1166) [MBW01]: Equipado con sistema de refrigeración peltier para medida de humedades bajas. El margen de medida es de (-100 a + 20) °C. Incorpora una bomba de gas y un caudalímetro electrónico, que funciona independientemente de su posición, y están integrados de serie. Como se verá más adelante, este higrómetro dispone de un amplio histórico de calibraciones.
- Higrómetro MBW 373-LX (EEM-1219) [MBW02]: Es un equipo de características similares al DP30, pero más moderno. Una característica única del 373 es su configuración TRP de doble espejo. El margen de medida es de (-100 a + 20) °C.

En la Tabla 5-8 y Tabla 5-9, se muestran los resultados obtenidos en la calibración de los dos higrómetros. Las columnas muestran la temperatura de punto de escarcha de referencia, la resistencia medida en el higrómetro, la desviación típica de medida del higrómetro, la corrección respecto al valor de punto de escarcha de referencia y la incertidumbre expandida de medida para un factor de cobertura $k=2$ con una probabilidad de cobertura de aproximadamente el 95%.

Tabla 5-8 Valores obtenidos en la calibración del higrómetro MBW DP30 EEM-1166

VALORES DE REFERENCIA	RESULTADOS OBTENIDOS			
	TEMPERATURA DE PUNTO DE ESCARCHA			
Punto de Escarcha (°C)	Resistencia Medida (Ω)	Desviación Típica (Ω)	Corrección (°C)	Incertidumbre (°C)
-74,732	70,4235	0,0040	+ 0,040	0,15
-69,626	72,4540	0,0030	+ 0,076	0,10
-64,582	74,4685	0,0027	+ 0,079	0,10
-59,885	76,3406	0,0027	+ 0,076	0,077
-49,637	80,4284	0,0042	+ 0,062	0,063
-39,609	84,3876	0,0044	+ 0,065	0,050
-29,784	88,2673	0,0029	+ 0,100	0,050
-24,750	90,2463	0,0040	+ 0,113	0,050
-19,746	92,2178	0,0031	+ 0,107	0,050
-9,622	96,1973	0,0075	+ 0,105	0,051
-4,271	98,1092	0,0016	+ 0,091	0,050

Tabla 5-9 Valores obtenidos en la calibración del higrómetro MBW 373 EEM-1219

VALORES DE REFERENCIA	RESULTADOS OBTENIDOS			
	TEMPERATURA DE PUNTO DE ESCARCHA			
Punto de Escarcha (°C)	Resistencia Medida (Ω)	Desviación Típica (Ω)	Corrección (°C)	Incertidumbre (°C)
-74,732	70,4866	0,0033	- 0,117	0,15
-69,626	72,4994	0,0041	- 0,038	0,10
-64,582	74,5244	0,0031	- 0,061	0,10
-59,885	76,4005	0,0022	- 0,068	0,077
-49,637	80,4780	0,0022	- 0,069	0,060
-39,609	84,4485	0,0035	- 0,059	0,050
-29,784	88,3043	0,0016	+ 0,006	0,050
-24,750	90,2853	0,0012	+ 0,014	0,050
-19,746	92,2536	0,0010	+ 0,016	0,050
-9,622	96,2277	0,0011	+ 0,016	0,050
-4,271	98,3219	0,0011	+ 0,020	0,050

Los valores indicados en la columna “Corrección”, de las tablas, se han obtenido en base a la temperatura equivalente a la resistencia medida, empleando la relación temperatura/resistencia indicada en la Norma EN 60751:2008 [UNE08].

Los valores de incertidumbre obtenidos son acordes a las CMC del INTA, reconocidas y publicadas en la base de datos del BIPM [BIPM1].

Como se puede observar en los históricos de calibraciones de los higrómetros calibrados, representados en la Figura 5-14 y Figura 5-15, hay un gran acuerdo entre las medidas obtenidas en esta calibración y las de calibraciones anteriores.

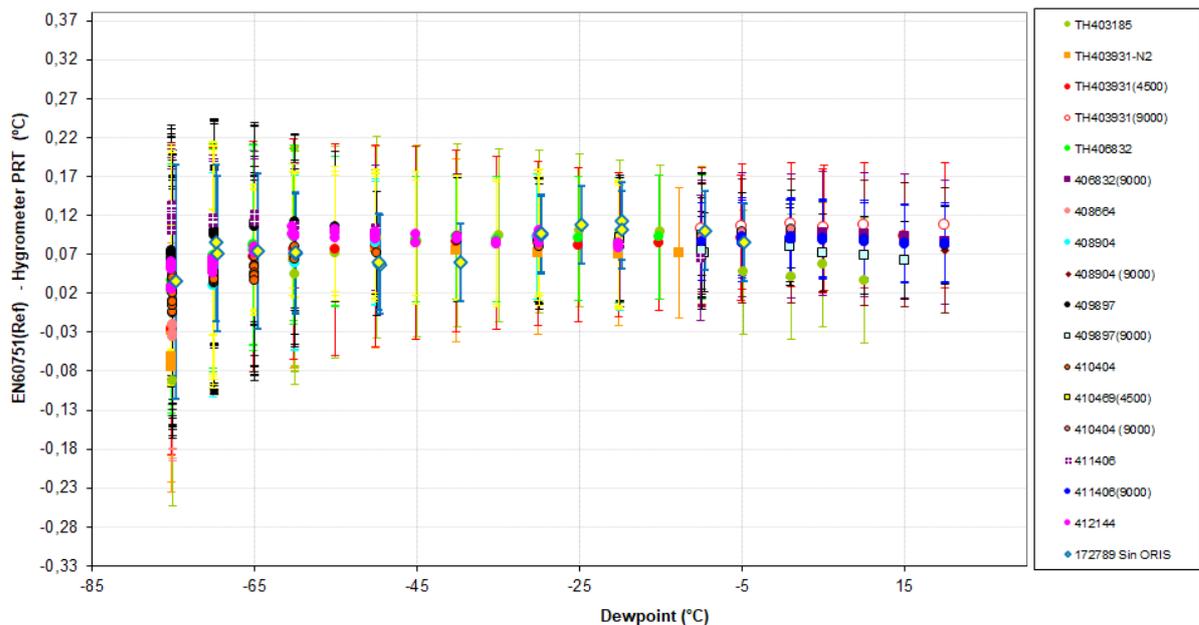


Figura 5-14 Histórico de calibraciones higrómetro MBW DP30 (EEM-1166)

Se observa cierta disparidad en los resultados representados en el historial del equipo MBW DP30 (Figura 5-14), en los valores de temperatura más bajos, entre - 75 °C y - 60 °C. Esto no

se asocia a una deriva en el higrómetro, sino en la dificultad de medir a temperaturas de punto de escarcha tan bajas en este generador y la falta de reproducibilidad del conjunto.

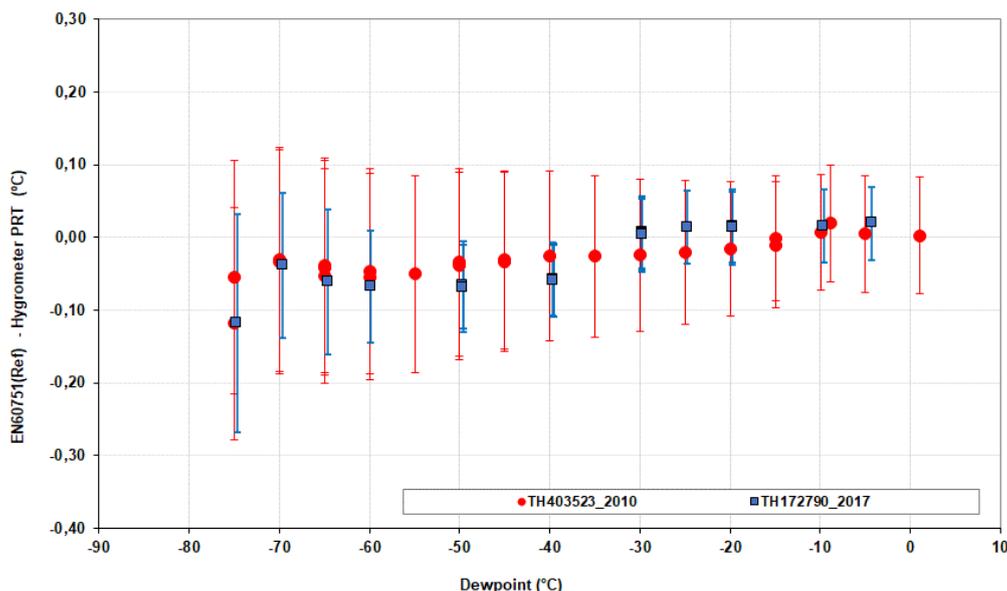


Figura 5-15 Histórico de calibraciones higrómetro MBW 373 (EEM-1219)

5.4.3 Incertidumbre de medida

El cálculo de incertidumbre de la calibración ha sido realizado según las recomendaciones de las referencias [GUM08], [ENA02]. La incertidumbre calculada representa la incertidumbre expandida de medida del instrumento en el punto medido, incluyendo las condiciones del patrón, el método de medida, las condiciones ambientales y el propio instrumento calibrado para un nivel de confianza del 95 % aproximadamente.

Las componentes que se estima influyen en la medida, [Lov06, Lov07, Whi07] se enumeran en cada caso agrupados como tipo-A (obtenidos por métodos estadísticos) y tipo-B (obtenidos por otros métodos).

Las componentes que se evalúan para hallar la temperatura de punto de escarcha de referencia se dividen en:

- Determinación temperatura de saturación (t_s)
- Determinación presión de saturación (p_s)
- Determinación presión de cámara (p_c)
- Contribución debido a las ecuaciones de tensión de vapor [Son90]

Posteriormente se combinan con las debidas al mensurando, dando lugar a la incertidumbre final.

A continuación, se muestra un ejemplo del cálculo completo de la incertidumbre de medida para el punto de temperatura de punto de escarcha de $-20\text{ }^\circ\text{C}$. En la Tabla 5-10 se representa el cálculo de la incertidumbre de la temperatura de punto de escarcha de referencia de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ y en la Tabla 5-11 el cálculo de la incertidumbre de la corrección para el higrómetro EEM-1219, en la que se incluye como contribución el valor obtenido para la temperatura de punto de escarcha de referencia en la Tabla 5-10 .

En las tablas indicadas se representan la componente de incertidumbre y su valor asignado, la distribución de probabilidad, el divisor, el coeficiente de sensibilidad (C_i), la contribución a la incertidumbre (u_i) y los grados efectivos de libertad (ν_i).

Tabla 5-10 Cálculo de la incertidumbre de la temperatura de punto de escarcha de referencia de $-20\text{ }^\circ\text{C}$

Símbolo	Tipo	Componente de incertidumbre	valor \pm	Unid.	Distribución Probabilidad	Divisor	Unidades de Punto de Rocío generado			
							Ci	u_i (td) $\pm\text{ }^\circ\text{C}$	ν_i	u_i^4/ν_i
DETERMINACION TEMPERATURA DE SATURACION (t_s)			-19,55333	$^\circ\text{C}$						
	B	Calibración TRPP Saturador	0,005	$^\circ\text{C}$	Normal	2,000	0,920	0,0023	50	5,60E-13
	B	Calibración resistencia patrón	2,500E-05	Ohm	Normal	2,000	0,920	0,0001	50	3,17E-18
	B	Calibración puente	1,000E-06	Ohm/Ohm	Normal	2,000	0,920	0,0001	50	3,17E-18
$u_c(t)$	Incertidumbre combinada						0,920	0,0023	50	
	B	Deriva TRPP Saturador	0,003	$^\circ\text{C}$	Rectangular	1,732	0,920	0,0016	50	1,29E-13
	B	Deriva resistencia patron	2,500E-05	Ohm	Rectangular	1,732	0,920	0,0001	50	5,64E-18
	B	Deriva puente	4,000E-06	Ohm/Ohm	Rectangular	1,732	0,920	0,0005	50	1,44E-15
$u_c(t)$	Incertidumbre combinada						0,920	0,0017	61	
	B	Calentamiento propio TRPP	3,000E-03	$^\circ\text{C}$	Rectangular	1,732	0,920	0,002	50	1,29E-13
	B	Resolucion y linealidad del puente	2,828E-06	Ohm/Ohm	Rectangular	1,732	0,920	0,000	50	3,61E-16
	B	Uniformidad saturador	0,0150	$^\circ\text{C}$	Rectangular	1,732	0,920	0,008	50	8,07E-11
	A	Estabilidad de temperatura	0,010	$^\circ\text{C}$	Normal	1,000	0,920	0,009	19	3,78E-10
$u_c(t)$	Temperatura saturador						0,920	0,0126	55	
DETERMINACION PRESION DE SATURACION (P_s)			282888,8	Pa						
	B	Calibración del sensor	1,300E+01	Pa	Normal	2,000	-0,00003	0,000	50	4,57E-17
	B	Estabilidad a largo plazo	31,4	Pa	Rectangular	1,732	-0,00003	-0,001	50	2,77E-15
	B	Coefficiente de temperatura del sensor	0	Pa	Rectangular	1,732	0,00000	0,000	50	0,00E+00
	B	Resolución y linealidad del sensor	1	Pa	Rectangular	1,732	-0,00003	0,000	50	2,85E-21
	B	Diferencias de presión en el saturador	20	Pa	Rectangular	1,732	-0,00003	0,000	50	4,55E-16
	A	Estabilidad de la presión	61,867839	Pa	Normal	1,000	-0,00003	-0,002	19	9,88E-13
	B	Efecto del tubing entre saturador y sensor	10	Pa	Rectangular	1,732	-0,00003	0,000	50	2,85E-17
$u_c(t)$	Presion absoluta a la salida del saturador						-3,36419E-05	-0,002223	25	9,91E-13
DETERMINACION PRESION DE CAMARA (P_c)			101496,41	Pa						
	B	Calibración del sensor	1,200E+01	Pa	Normal	2,000	0,00009	0,001	50	2,06E-15
	B	Estabilidad a largo plazo	26,2	Pa	Rectangular	1,732	0,00009	0,001	50	8,33E-14
	B	Coefficiente de temperatura del sensor	0	Pa	Rectangular	1,732	0,00000	0,000	50	0,00E+00
	B	Resolución y linealidad del sensor	1	Pa	Rectangular	1,732	0,00009	0,000	50	1,77E-19
	A	Estabilidad de la presión	20	Pa	Normal	1,000	0,00009	0,002	19	6,70E-13
	B	Efecto del tubing entre saturador y sensor	10	Pa	Rectangular	1,732	0,00009	0,001	50	1,77E-15
$u_c(t)$	Presion absoluta a la salida del saturador						9,44465E-05	0,0024961	51	7,57E-13
CONTRIBUCION FUNCIONES TENSION DE VAPOR										
e_s	B	Tension de vapor saturante (e) a t_s	0,11%	%	Rectangular	1,732	9,52	0,0059	50	2,46E-11
f_s	B	Tension de vapor saturante (e) a t_s, P_s	0,06%	%	Rectangular	1,732	9,63	0,0035	50	2,87E-12
e_d	B	Tension de vapor saturante (e) a t_d	0,16%	%	Rectangular	1,732	-9,63	-0,0088	50	1,22E-10
f_d	B	Tension de vapor saturante (e) a t_d, P_c	0,02%	%	Rectangular	1,732	-9,63	-0,0013	50	6,27E-14
CALIBRACION								0,0172344		

Tabla 5-11 Cálculo de la incertidumbre de la corrección de punto de escarcha $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (higrómetro EEM-1219)

Símbolo	Tipo	Componente de incertidumbre	valor \pm	Unid.	Distribución Probabilidad	Divisor	Ci	u_i (td) $\pm\text{ }^\circ\text{C}$	ν_i	u_i^4/ν_i
	B	Referencia punto de rocío	0,035	$^\circ\text{C}$	Normal	2,018	1,000	0,0172	145	6,10E-10
	B	Magnitudes de influencia	0,000	$^\circ\text{C}$	Rectangular	1,732	1,000	0,0000	50	0,00E+00
Ohm	B	Calibración resistencia patrón	1,000E-04	Ohm	Normal	2,000	2,227	0,0001	50	3,08E-18
Ohm	B	Deriva resistencia patron	1,000E-04	Ohm	Rectangular	1,732	2,227	0,0001	50	5,47E-18
Ohm	B	Calibración puente	1,000E-06	Ohm/Ohm	Normal	2,000	222,749	0,0001	50	3,08E-18
Ohm	B	Deriva puente	4,000E-06	Ohm/Ohm	Rectangular	1,732	222,749	0,0005	50	1,40E-15
mA	B	Calibración Shunt	0,000E+00	Ohm	Normal	2,000	0,000	0,0000		0,00E+00
mA	B	Deriva Shunt	0,000E+00	Ohm	Rectangular	1,732	0,000	0,0000		0,00E+00
V/mA	B	Calibración multímetro	0,000E+00	V	Normal	2,000	0,000	0,0000		0,00E+00
V/mA	B	Deriva multímetro	0,000E+00	V	Rectangular	1,732	0,000	0,0000		0,00E+00
V/mA	B	Magnitudes de influencia multímetro	0,000E+00	V	Rectangular	1,732	0,000	0,0000		0,00E+00
	B	Resolución instrumento	0,001	$^\circ\text{C}$	Rectangular	1,732	1,000	0,0006	50	2,22E-15
	B	Contaminación	0,010	$^\circ\text{C}$	Rectangular	1,732	1,000	0,0058	50	2,22E-11
	B	Gradientes espejo	0,010	$^\circ\text{C}$	Rectangular	1,732	1,000	0,0058	50	2,22E-11
	B	Diferencia de presión	0,005	$^\circ\text{C}$	Rectangular	1,732	1,000	0,0029	50	1,39E-12
	A	Lecturas instrumento	0,003	$^\circ\text{C}$	Normal	1,000	1,000	0,0026	19	2,42E-12
	B	Reproducibilidad instrumento	0,001	$^\circ\text{C}$	Rectangular	1,732	1,000	0,0007	50	5,11E-15
$u_c(t)$	Incertidumbre combinada expandida				Normal			0,0195	219	
U	Incertidumbre expandida				Normal			0,039	219	
	k95				k_{95}			2,00		

La incertidumbre expandida de medida se ha obtenido multiplicando la incertidumbre típica de medición por el factor de cobertura $k=2$ que, para una distribución normal, corresponde a una probabilidad de cobertura de aproximadamente el 95%.

5.4.4 Comparación bilateral INTA-MBW

La robustez de la realización de temperatura de punto de rocío/escarcha de patrones nacionales se constata mediante la comparación de un higrómetro en dos laboratorios. Para dar una mayor consistencia a la caracterización de uno de los higrómetros caracterizados, se ha realizado una comparación bilateral entre los resultados obtenidos en INTA, anteriormente mostrados, y una calibración en el laboratorio nacional de Suiza MBW.

Las medidas analizadas corresponden a un margen de medida de entre -75 °C y -20 °C . La Tabla 5-12 muestra los resultados obtenidos por los dos laboratorios. Se observa que el nivel de acuerdo es favorable en el margen evaluado, aun teniendo en cuenta que los generadores utilizados por ambos laboratorios usan técnicas distintas: dos presiones (2P) para el generador del INTA y una presión (1P) para el generador de MBW [Wet18]).

Tabla 5-12 Comparación resultados de calibraciones INTA-MBW en higrómetro EEM-1219

Nominal (°C)	9408MBW_2019			INTA TH172790_2017			Diferencias
	Temperatura (°C)	Corrección (°C)	Incertidumbre (°C)	Temperatura (°C)	Corrección (°C)	Incertidumbre (°C)	
-75	-75,322	-0,038	0,16	-74,732	-0,117	0,15	0,079
-60	-60,387	-0,010	0,05	-59,885	-0,068	0,08	0,058
-40	-40,416	-0,012	0,05	-39,639	-0,057	0,05	0,045
-20	-19,960	0,006	0,03	-19,746	0,016	0,05	-0,010

Las diferencias encontradas son adecuadas a las incertidumbres asignadas por ambos laboratorios. Como se puede observar las diferencias son más altas en las temperaturas más bajas y van disminuyendo a medida que se aumenta la temperatura. Este hecho confirma las suposiciones sobre el limitado rendimiento del generador del INTA en las temperaturas más bajas.

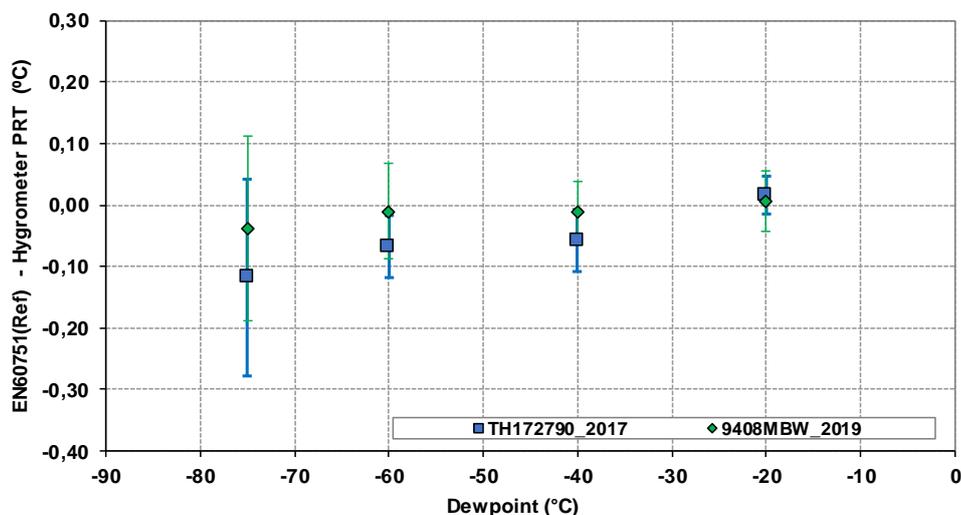


Figura 5-16 Representación gráfica de resultados de calibraciones INTA-MBW en higrómetro EEM-1219

5.6. Conclusiones

Se han caracterizado dos higrómetros de condensación en el margen de (- 75 a - 5) °C, en el patrón nacional de humedad baja. Se han expuesto los modos de funcionamiento y empleo del actual generador de dos presiones y sus particularidades. Además, se han explicado las precauciones y buenas prácticas de medida en la utilización de higrómetros de condensación como instrumentos de medida de humedad.

Los resultados obtenidos en las calibraciones realizadas han sido satisfactorios y son acordes a los históricos de calibraciones anteriores en ambos higrómetros. Las incertidumbres obtenidas son acordes a las CMC del INTA, reconocidas y publicadas en la base de datos del BIPM.

Se ha realizado una comparación bilateral con el laboratorio nacional de Suiza MBW, comparando los resultados de uno de los higrómetros en el margen de - 75 °C a - 20 °C. Los resultados obtenidos muestran un nivel de acuerdo favorable en el margen evaluado, aun teniendo en cuenta que los generadores utilizados por ambos laboratorios usan técnicas distintas.

Analizando los históricos de calibraciones sucesivas de los higrómetros caracterizados, se observa una disparidad en los valores de temperatura más bajos, entre - 75 °C y - 60 °C. En la calibración realizada se han encontrado dificultades a la hora de realizar medidas a estas temperaturas y ha costado mucho tiempo y esfuerzo conseguir resultados satisfactorios. Durante el uso del generador en calibraciones anteriores ya se han constatado los problemas en la medida de valores de temperatura de escarcha por debajo de -60 °C. El elevado número de horas de uso, el sometimiento del generador a niveles de temperaturas cerca de su límite inferior y la antigüedad del mismo, hacen cada vez más complicado realizar medidas fiables a estos niveles. Esto se consigue gracias a la alta experiencia y nivel técnico del personal del laboratorio, pero se hace necesario el explorar alternativas actual patrón nacional de baja temperatura, con los objetivos de mejorar capacidades de medida (márgenes e incertidumbres) y estar alineados con el estado del arte en medida de baja humedad.

Capítulo 6

HIGRÓMETRO BASADO EN UN RESONADOR CILÍNDRICO DE MICROONDAS

6.1 Introducción

El principio físico de medida de un resonador cilíndrico de microondas está basado en el cambio de la constante dieléctrica de la muestra cuando ocurre un cambio de fase, lo que provoca una discontinuidad en la frecuencia de resonancia de la cavidad. El resonador trabaja en modo isotermo y puede ser clasificado dentro de los métodos sintéticos de detección de cambio de fase [Pep10]. La detección se produce aumentando la presión en modo isotermo hasta que se produce el cambio de fase, donde el agua de la mezcla pasa a líquido o sólido, dependiendo de la temperatura, y aparece el punto de rocío o el punto de escarcha. La técnica permite entonces conocer la temperatura y presión del cambio de fase y a partir de ahí la humedad del gas.

La principal ventaja de esta nueva técnica frente a los medidores de espejo de punto de rocío es el rango de presiones en el que puede trabajar, hasta 50 MPa, la exactitud en la determinación de la frecuencia para determinar el cambio de fase y que no está limitado por el tipo de gas. Los gases de mayor interés científico e industrial en los que es necesario desarrollar medidores de humedad son, entre otros, argón, metano e hidrógeno, objetivos del proyecto europeo “Metrology for trace water in ultra-pure process gases” [EMP21], en el que participan la UVA y el INTA con la misión de desarrollar técnicas de medida de humedad basadas en cavidades resonantes, como patrones primarios, que puedan determinar los factores de mejora de gases de interés. Este trabajo es el inicio del proyecto, firmado en junio de 2021 y con una duración de tres años.

6.2 Técnica experimental basada en un resonador de microondas

La técnica experimental empleada en este trabajo ha sido desarrollada para la determinación de las curvas de rocío y burbuja de mezclas de gases en un amplio rango de temperatura y presiones [Gom16].

El esquema de la técnica para la medida de la humedad se presenta en la Figura 6-1.

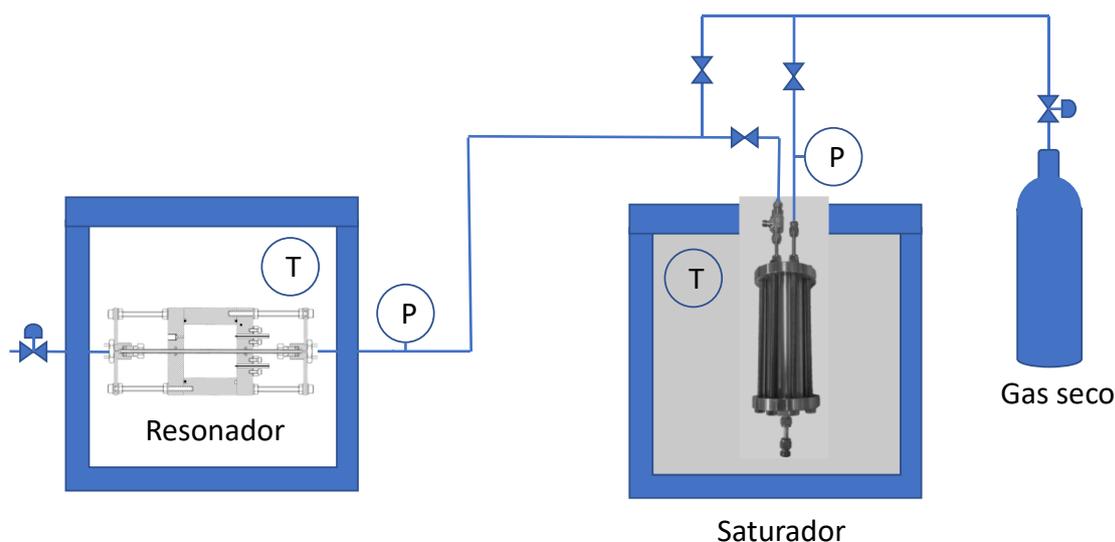


Figura 6-1 Esquema del medidor de humedad resonador cilíndrico de microondas

La celda cilíndrica resonante está inmersa en un baño termostático estable y homogéneo marca Hart Scientific, modelo 7340, que mantiene las condiciones isotermas. El baño puede operar en un rango de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una homogeneidad de 6 mK y estabilidad de 5 mK. Dos

termómetros ASL F100, con dos sensores Pt100 cada uno, determinan las temperaturas del baño que contiene al resonador y del baño del saturador. Estos sensores están localizados a ambos lados del resonador y del saturador.

Los sensores se han calibrado en el margen de temperatura de 233,15 K a 423,15 K con una incertidumbre expandida ($k=2$) de 30 mK. El baño que contiene el saturador tiene una capacidad de 80 litros y ha sido diseñado y construido en TERMOCAL, opera entre -80°C y 100°C , gracias a la refrigeración con un baño externo Julabo FP89 y ha sido caracterizado, encontrando una homogeneidad de 5 mK y una estabilidad de 5 mK.

Las medidas de presión se han realizado con un manómetro Druck DPI-145 y transductor externo PDCR 911-1756, calibrado con una incertidumbre relativa expandida ($k=2$) de $4 \cdot 10^{-6}$ Pa/Pa en un rango de presión de 0 MPa a 2 MPa.



Figura 6-2 Fotografía del saturador inmerso en el baño

La celda de medida consiste en una cavidad cilíndrica resonante que trabaja en el espectro de microondas. El volumen interno de la cavidad es $98,17 \text{ cm}^3$ estando localizado un tubo de zafiro de 15 cm en el eje del cilindro. El tubo de zafiro tiene un diámetro externo de 3,99 mm, y un diámetro interno de 2,01 mm, con un volumen interno de $0,52 \text{ cm}^3$. El cilindro está construido en una aleación de cobre y zirconio (Luvata ZrK015) por tener una baja conductividad y facilidad de mecanizado. La Figura 6-3 muestra un esquema y una fotografía de la cavidad resonante.

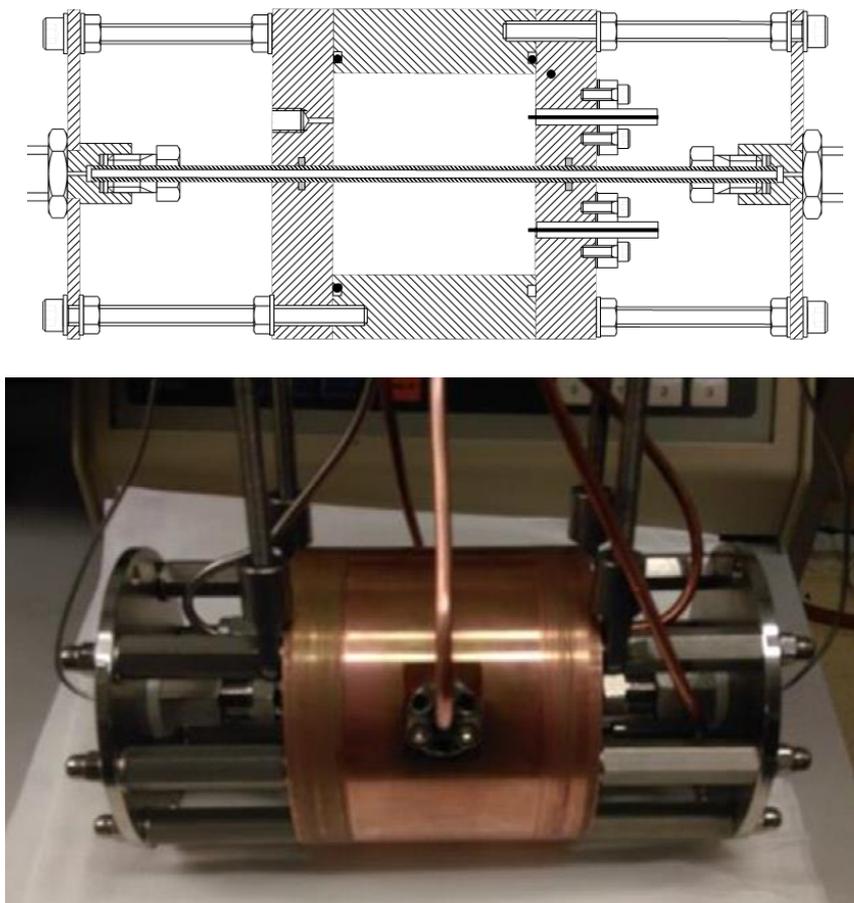


Figura 6-3 Esquema e imagen de la cavidad cilíndrica resonante de microondas

Se han construido dos antenas para transferir la señal de microondas, utilizando un vector network analyser, VNA Anritsu MS 46322 B hasta 43.5 GHz, conectado a la celda con cables coaxiales. El VNA ha sido calibrado con un Agilent Calibration Kit 8510 y configurado para medir el coeficiente de dispersión complejo S_{21} a través de la cavidad y conectado con un cable coaxial GoldPt SMB r/a plg-plg RG316 a las antenas. La base de tiempos del VNA está conectada a una fuente patrón de frecuencia de rubidio, que garantiza la exactitud de las medidas de frecuencia de microondas con una incertidumbre estándar de $1 \cdot 10^{-6}$ Hz/Hz; esta contribución no es significativa en comparación con las incertidumbres de las medidas de presión y temperatura [Seg17].

Para realizar las medidas en la cavidad resonante de microondas se ha escogido el primer modo magnético trasversal (TM₀₁₀) porque el campo magnético es más intenso en el eje de la cavidad para este modo, mejorando la sensibilidad; la frecuencia de este modo para la cavidad está en torno a 4,15 GHz.

El equipo trabaja en modo isoterma, por lo que se programan rampas de presión desde fase gas hasta que aparece una nueva fase, líquida o sólida, puntos de rocío o escarcha. La aparición de la nueva fase implica una discontinuidad de primer orden en la densidad y este cambio provoca una discontinuidad en la constante dieléctrica.

La relación entre la densidad (ρ) y la constante dieléctrica (ϵ_r) se determina con la ecuación de Clausius–Mossotti para fluidos no polares:

$$(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2) = (\rho N_A \alpha)/(3M \epsilon_0) \quad 6-1$$

Donde N_A es el número de Avogadro, α es la polarizabilidad molecular, M es el peso molecular de la sustancia y ϵ_0 es la permitividad en el vacío.

El principio físico de medida de resonadores cilíndricos de microondas, para la determinación del equilibrio de fases, está basado cualitativamente en el método de perturbación de cavidades resonantes de microondas [Bir49], muy empleado en las técnicas para la determinación de la constante dieléctrica [Kaw10, Kan12].

Las siguientes ecuaciones permiten aplicar el método de perturbación a resonadores cilíndricos de microondas con tubo de muestra.

$$(f_{01} - f_{02})/f_{02} = A(V_s/V_c)(\epsilon'_{r2} - \epsilon'_{r1})/\epsilon'_{r1} \quad 6-2$$

$$1/Q_2 - 1/Q_1 = B(V_s/V_c)\epsilon''_{r2} \quad 6-3$$

Donde f_{02} es la frecuencia de resonancia en fase homogénea, f_{01} es la frecuencia de resonancia después de la transición de fase, ϵ'_{r2} y ϵ'_{r1} son las partes reales de la constante dieléctrica en fase homogénea y después de la transición, V_s y V_c son los volúmenes de la muestra y de la cavidad respectivamente. A y B son los parámetros que caracterizan la cavidad resonante y se pueden obtener por calibración con gases de permeabilidad conocida. Los factores de calidad de la cavidad (Q_2 , Q_1) no son significativos cuando se miden sustancias no polares y las pérdidas dieléctricas, ϵ''_{r2} , son despreciables.

La aparición de una nueva fase provoca una discontinuidad en la constante dieléctrica que se puede detectar a través de la frecuencia de resonancia.

Las medidas de la frecuencia de resonancia de alta exactitud se han realizado con un Vector Network Analyser (VNA) modelo MS 46322 B, marca Anritsu, con un margen de frecuencia de 1 MHz a 43,5 GHz y una potencia máxima de 0,5 mW a 3,16 mW. El VNA mide el coeficiente de transmisión complejo, S_{21} (ratio entre el voltaje transmitido y el voltaje recibido), necesario para el ajuste de los datos de resonancia medidos [Pet98]. Un modelo para un resonador ideal es un circuito eléctrico resonante RLC, Figura 6-4, el cual se emplea para el modo resonante TM_{010} de la cavidad resonante [Coa03].

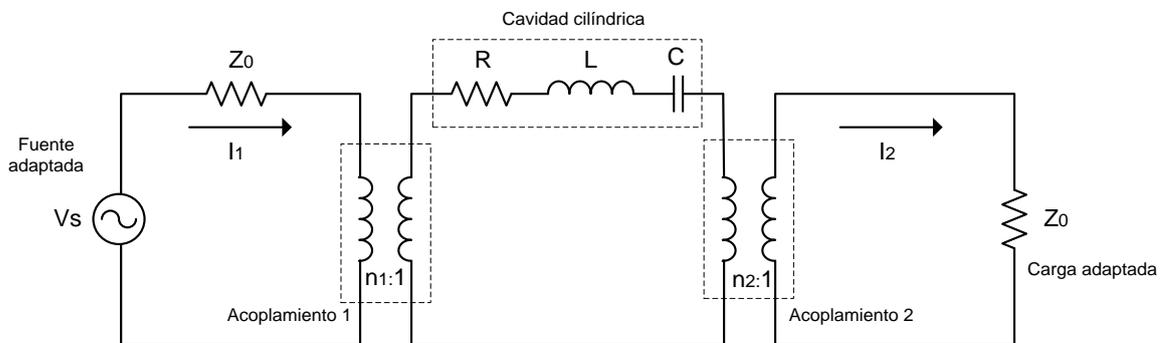


Figura 6-4 Diagrama en bloques del circuito de microondas

Los datos de pureza de los gases y composición de las mezclas se muestran en la Tabla 6-1. Los datos han sido comparados con los calculados mediante la ecuación GERG-2008 [Kun12] a través del software NIST REFPROP v 9.1 software [Lem13].

Los resultados se muestran en la Tabla 6-2 y en las Figura 6-6 y Figura 6-7. Los resultados se muestran en la tabla 2 y en las figuras 6 y 7. Las incertidumbres indicadas se han evaluado de acuerdo a la guía EA-4/02 [ENA02].

Tabla 6-1 Pureza de los componentes y composición de las mezclas CO₂ + C₃H₈

	Suministrador	Pureza/fracción molar	CAS number
Dióxido de carbono	Air Liquide	≥ 0.99998	124-38-9
Propano	Air Liquide	≥ 0.99950	74-98-6
CO ₂ (0.60) + C ₃ H ₈ (0.40)	x _i	U(x _i)	
Dióxido de carbono	0.60059	0.00029	
Propano	0.39941	0.00021	
CO ₂ (0.80) + C ₃ H ₈ (0.20)	x _i	U(x _i)	
Dióxido de carbono	0.80110	0.00015	
Propano	0.19890	0.00011	

Tabla 6-2 Datos de equilibrio de fase para el sistema CO₂ + C₃H₈

{CO ₂ (0.60059) + C ₃ H ₈ (0.39941)}				
T _{exp} /K		P _{exp} /MPa		P _{exp} /MPa
229.37	Burbuja	0.738	Rocío	0.227
233.35	Burbuja	0.845	Rocío	0.272
238.36	Burbuja	1.005	Rocío	0.334
243.35	Burbuja	1.180	Rocío	0.411
248.34	Burbuja	1.358	Rocío	0.496
253.35	Burbuja	1.594	Rocío	0.595
258.34	Burbuja	1.825	Rocío	0.717
263.34	Burbuja	2.070	Rocío	0.846
268.34	Burbuja	2.337	Rocío	1.004
273.34	Burbuja	2.640	Rocío	1.176
278.33	Burbuja	2.982	Rocío	1.388
283.38	Burbuja	3.342	Rocío	1.599
288.40	Burbuja	3.711	Rocío	1.870
293.41	Burbuja	4.128	Rocío	2.158
298.22	Burbuja	4.539	Rocío	2.476
303.36	Burbuja	4.966	Rocío	2.867
308.46	Burbuja	5.439	Rocío	3.294
313.47	Burbuja	5.915	Rocío	3.783
318.49	Burbuja	6.329	Rocío	4.359
323.49	Burbuja	6.721	Rocío	5.068
324.49	Burbuja	6.773	Rocío	5.223
325.49	Burbuja	6.822	Rocío	5.394
326.47	Burbuja	6.859	Rocío	5.579
327.44	Burbuja	6.874	Rocío	5.807
328.41	Rocío retrógrado	6.857	Rocío	6.043
328.53	Rocío retrógrado	6.865	Rocío	6.056
328.73	Rocío retrógrado	6.844	Rocío	6.111
328.93	Rocío retrógrado	6.834	Rocío	6.201
329.53	Rocío retrógrado	6.724	Rocío	6.459
329.60	Rocío retrógrado	6.681	Rocío	6.538

{CO₂ (0.80110) + C₃H₈ (0.19890)}				
T_{exp}/K		P_{exp}/MPa		P_{exp}/MPa
233.36	Burbuja	0.923	Rocío	0.497
238.37	Burbuja	1.095	Rocío	0.609
243.36	Burbuja	1.296	Rocío	0.748
248.35	Burbuja	1.522	Rocío	0.903
253.36	Burbuja	1.775	Rocío	1.090
258.35	Burbuja	2.056	Rocío	1.305
263.35	Burbuja	2.362	Rocío	1.545
268.34	Burbuja	2.707	Rocío	1.839
273.32	Burbuja	3.072	Rocío	2.162
278.34	Burbuja	3.478	Rocío	2.526
283.33	Burbuja	3.911	Rocío	2.954
288.33	Burbuja	4.409	Rocío	3.411
293.34	Burbuja	4.921	Rocío	3.916
298.33	Burbuja	5.471	Rocío	4.544
303.34	Burbuja	6.038	Rocío	5.265
308.34	Burbuja	6.614	Rocío	6.073
308.54	Burbuja	6.632	Rocío	6.117
308.95	Burbuja	6.684	Rocío	6.195
309.16	Burbuja	6.695	Rocío	6.244
309.35	Burbuja	6.714	Rocío	6.285
309.55	Burbuja	6.726	Rocío	6.328
309.96	Burbuja	6.746	Rocío	6.420
310.16	Burbuja	6.747	Rocío	6.451
310.36	Burbuja	6.772	Rocío	6.510

Las desviaciones encontradas de los datos experimentales con respecto a la ecuación GERG-2008 [Kun12] fueron inferiores al 0,5%.

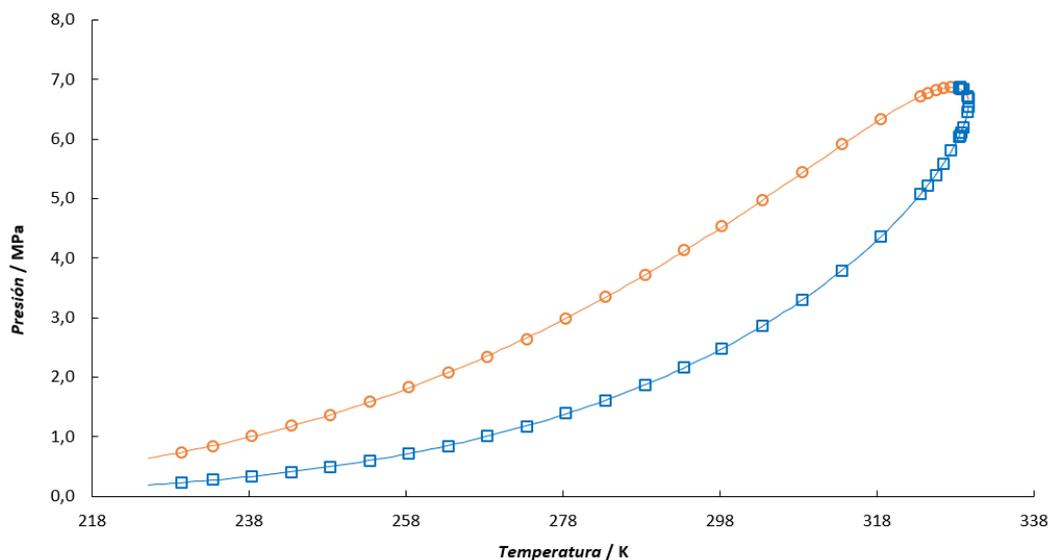


Figura 6-6 Curva de equilibrio del sistema {CO₂ (0.60059) + C₃H₈ (0.39941)}: (□) puntos de rocío, (○) puntos de burbuja

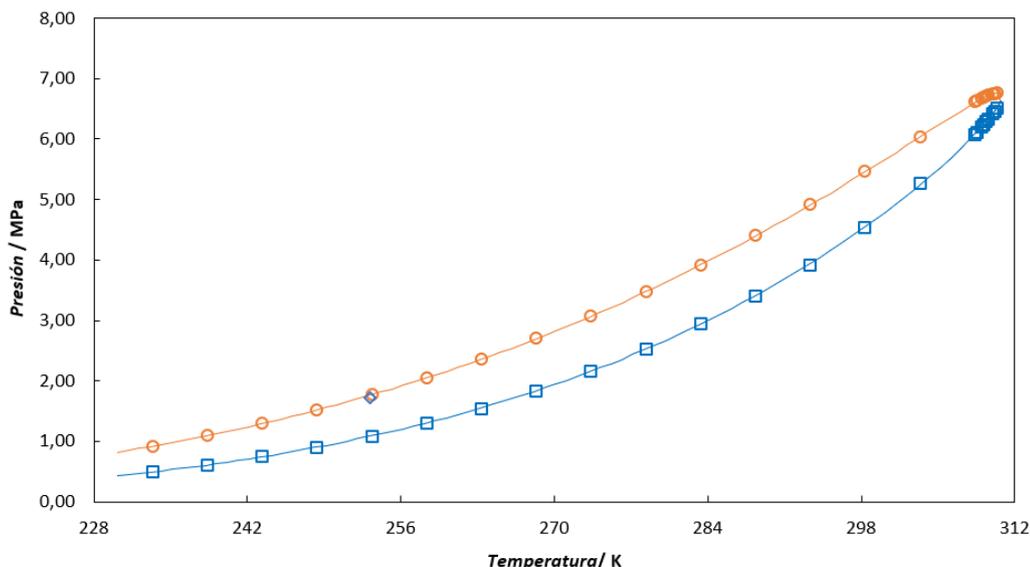


Figura 6-7 Curva de equilibrio del sistema {CO₂ (0.80110) + C₃H₈ (0.19890)}: (□) puntos de rocío, (○) puntos de burbuja

6.4 Conclusiones

Se ha podido demostrar la viabilidad de la técnica experimental para determinar cambios de fase, midiendo experimentalmente puntos de rocío y de burbuja. La determinación del contenido en humedad de un gas se puede realizar a partir de la temperatura y presión a las que se produce el cambio de fase de vapor a líquido (punto de rocío) o de vapor a sólido (punto de escarcha). En este punto se describen las modificaciones realizadas y la sensibilidad de la técnica para la detección y cuantificación del contenido en agua de un gas.

El interés del desarrollo de la técnica se basa en la extensión a diferentes gases de interés científico o industrial de la medida de humedad, donde los higrómetros comerciales no lo permiten. Un segundo aspecto de interés es el rango de presiones, hasta 50 MPa, muy por encima de las técnicas comerciales. Estos aspectos han sido puestos de manifiesto en [EMP21].

Las principales modificaciones realizadas en el equipo están reflejadas en la Figura 6-1 de este capítulo y han consistido en la integración de un saturador termostatzado, descrito anteriormente.

Respecto al modo de operación el sistema pasa de ser cerrado a abierto, sustituyendo las bombas de jeringa por un sistema en continuo de dos presiones. Mediante un sistema de válvulas se puede fijar la presión del saturador, y variar la presión del resonador buscando el punto de rocío.

Este equipo, como se ha indicado, será el punto de partida del proyecto PROMETH2O, y las primeras medidas realizadas han buscado demostrar la sensibilidad de la técnica para determinar el contenido en agua de un gas. El modo elegido para comprobar la diferencia en la frecuencia de resonancia entre el gas seco y el gas húmedo ha sido el TM₀₁₀, a 4,15 GHz, encontrando un factor de 350 Hz para una variación de 1 g de agua /kg de aire.

Tabla 6-3 Diferencias de frecuencia para una variación de 1 g de agua /kg de aire

T _{rocío} /K	f gas húmedo (GHz)	f gas seco (GHz)	g agua/kg aire
261,85	4,151017443	4,151017049	0,77224

Capítulo 7

CONCLUSIONES

7.1 Trabajos realizados

En este trabajo se ha realizado en primer lugar, un estudio en el que se ha evaluado el comportamiento de la estabilidad a corto plazo, los tiempos de respuesta y la histéresis de analizadores de humedad de precisión, basados en tres principios de medición diferentes (condensación, QCM y CRDS). Los resultados obtenidos han establecido los tiempos de secado necesarios y los criterios de aceptación y rechazo de las mediciones a aplicar en las calibraciones en el margen entre 100 nmol/mol y 250 nmol/mol (aproximadamente de -90 °C a -85 °C de punto de escarcha). Este representa el límite inferior al cual se requiere ampliar el margen de medida del patrón nacional de humedad baja. Los resultados muestran que el analizador QCM mostró una deriva de cero significativa y tiempos de respuesta diferentes al aumentar o disminuir las concentraciones de humedad. Sin embargo, se desprende que, en general, el DPM y el CRDS no muestran histéresis significativa y ofrecen una excelente repetibilidad en el rango estudiado, haciéndolos idóneos para su uso como patrones de transferencia en el margen de interés.

Se seleccionaron dos patrones de transferencia (usado en la comparativa inicial y otro de última generación), y se procedió a su caracterización detallada, en el margen de punto de escarcha de -75 °C a -5 °C, usando el generador patrón nacional de humedad de baja existente. Se realizó un estudio minucioso de los históricos disponibles de los patrones empleados en la determinación del punto de escarcha de referencia (medidores de presión, temperatura y medida de resistencia, necesarios para asegurar la trazabilidad metrológica y realizar una determinación de incertidumbre de medida rigurosa. Se aplicaron así mismo, precauciones adicionales para evitar variaciones de la tensión de vapor, mediante el ajuste de ellos caudales en cada ramal del circuito para asegurar una caída de presión despreciable y por tanto asegurar que el valor de referencia es el correcto para el punto de medida de cada patrón de transferencia. Se observó en el higrómetro más antiguo que en los valores entre -75 °C y -60 °C se observa una falta de reproducibilidad en el conjunto generador/higrómetro, si bien se mantiene dentro de los valores esperados para la incertidumbre asignada a las medidas. Por otra parte, se observó que en el higrómetro de última generación (con menos histórico) los resultados eran mucho mejores, atribuible en principio a la mejora del diseño de la cabeza de medida y los materiales empleados.

Con estos resultados, se dispone de calibraciones en los patrones de transferencia que se emplearán en la caracterización del nuevo generador de baja para determinar las contribuciones de incertidumbre de la nueva realización; y asegurar la consistencia de los resultados obtenidos con ambos generadores. Como parte final de esta caracterización, se realizó una comparativa en el mismo margen con el patrón nacional de Suiza en el margen de -75 °C a -20 °C con diferencias observadas menores de la incertidumbre expandida del INTA. No obstante, se observa una diferencia creciente a medida que se reduce la temperatura de punto de rocío que será interesante saber si se mantiene una vez que se realice la caracterización detallada del nuevo patrón de baja y si por tanto es necesario ser tenido en cuenta por los clientes en el análisis de derivas de sus patrones cuando obtengan calibraciones realizadas con la nueva realización.

Por último, se han realizado las medidas preliminares mediante medida de resonancia por microondas para evaluar la sensibilidad de la técnica para determinar el contenido en agua de un gas. Se ha podido demostrar la viabilidad de la técnica experimental para determinar cambios de fase, midiendo experimentalmente puntos de rocío y de burbuja. La determinación del contenido en humedad de un gas se puede realizar a partir de la temperatura y presión a las que se producen los cambios de fase correspondientes al punto de rocío y punto de escarcha.

7.2 Acciones resultantes

En base a los trabajos presentados se proponen dos líneas de acción, para el desarrollo de la nueva generación de patrones nacionales de humedad, alineados con el estado del arte. Se ha obtenido experiencia en el uso de un resonador de cavidad cilíndrica, y la instrumentación asociada al mismo.

7.2.1 Nuevo generador de equilibrio termodinámico

Caracterización detallada y validación de un generador termodinámico de precisión en el modo una presión para presiones de hasta 1 MPa para uso en aire, nitrógeno y argón. Este trabajo se realizará dentro del proyecto EMPIR [EMP21], en el paquete de trabajo WP2 “Provisión de trazabilidad robusta a medidas de trazas de humedad en mezclas de gases reales” en colaboración con otros dos institutos de metrología. Forma parte de la tarea 2.1 “Desarrollo de patrones primarios de humedad para la medida de trazas de vapor de agua en un margen ampliado de matrices de gases”.

Para este trabajo ya se cuenta con un baño de baja temperatura de precisión hasta -100 °C y de un nuevo saturador de alta presión, fabricado por MBW, que se desarrolló en un proyecto de investigación nacional suizo, en colaboración con el instituto de ingeniería térmica y de fluidos de la universidad de ciencias aplicadas y arte de noroeste de suiza (FHNW). Se fabricaron dos saturadores idénticos para ser utilizados en generadores de precisión por MBW e INTA para uso hasta -95 °C.

7.2.2 Medidas de factores de no idealidad con resonador de microondas

En colaboración con la UVa se realizarán mediciones del vapor de agua en nitrógeno, argón e hidrógeno en el margen de temperatura de punto de escarcha entre -75 °C y -30 °C a presiones entre 0,1 MPa y hasta 1 MPa, como mínimo. Se evaluará la no idealidad de mezclas de gases (*enhancement factor*) con trazas de agua mediante la comparación de mezclas de gases húmedos producidos por el generador patrón y las medidas por el resonador de microondas. Este trabajo forma parte de la tarea 2.2 “medidas del factor de no idealidad en mezclas de gases seleccionadas, del proyecto [EMP21].

Esto no solo obtendrá los datos fundamentales para el funcionamiento del generador patrón nacional de baja en modo dos presiones y modo dinámico, sino que validará el uso del resonador de microondas para uso en otros gases en situaciones estática, tomando muestras de mezclas de gases en cilindros de referencia.

7.2.3 Desarrollo de patrón primario de humedad basado en resonador de microondas

En función de los resultados obtenidos en los dos puntos anteriores, y los resultados de otros paquetes de trabajo del proyecto [EMP21], se podrá acometer en colaboración con la UVa, un patrón primario de humedad basado en resonador de microondas y el establecimiento de una nueva capacidad de medida y generación de humedad en gases energéticos. Esto tendrá en cuenta los resultados de los otros paquetes de trabajo del proyecto, en especial las demostraciones de las pruebas industriales del WP3.

BIBLIOGRAFÍA

- [Abe06] Hisashi Abe, Hiroshi Kitano, Development of humidity standard in trace-moisture region: Characteristics of humidity generation of diffusion tube humidity generator, (2006), *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume **128**, Issue 1, Pages 202-208, ISSN 0924-4247
- [AIR01] Multigas Processor and Purifier Module, User manual and reference documentation, Update: 01/11/97, Air Liquide Electronics
- [Aki06] O. Akin-Ojo, A. Harvey, K. Szalewicz, Methane-water cross second virial coefficient with quantum corrections from an ab initio potential, (2006). *J. Chem. Phys.* **125**, 014314.
- [Ald96] Alduchov O. A., Eskridge R. E., Improved Magnus form approximation of saturation vapour pressure, (1996) *J. Appl. Meteor.*, **35**, 601–609.
- [Ald97] Alduchov, O., Eskridge, R., Improved Magnus form approximation of saturation vapor pressure, (1997), doi:10.2172/548871.
- [AME01] Model 5800 Moisture Analyzer for Low Level Applications. User Manual 580088901 Rev. F. AMETEK
- [Bag09] V. S. Bagad. (2009). *Microwave Engineering*. Technical Publications Pune.
- [Ban13] Bange J., Esposito M., Lenschow D.H., Brown P.R.A., Dreiling V., Giez A. et al. (2013) Measurement of aircraft state and thermodynamic and dynamic variables. In: Wendisch M., Brenguier J.-L. (Eds.), *Airborne Measurements for Environmental Research. Methods and Instruments*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, Chapter 2.
- [Ben08] Benyon R, Mitter H, “The new INTA high-range standard humidity generator and its comparison with the Austrian national humidity standard maintained at BEV/E+E”. *Int. Journal of Thermophysics* (2008), Vol. **29**, Number 5, 1623-1631.
- [Ben12] Benyon R and Vicente T “Consistency of the national realization of dew-point temperature using standard humidity generators”. *Int. Journal of Thermophysics*, (2012) Volume **33**, Issue 8-9, pp 1550-1558.
- [Ben12b] Benyon R, Böse N, Mitter H, Mutter D, Vicente T “An Investigation of the Relation Between Contact Thermometry and Dew-Point Temperature Realization”. *Int. Journal of Thermophysics* (2012), Vol. **33**, Issue 8-9, pp 1741-1757.
- [Ben12c] Benyon R, Vicente T, Hernandez P, De Rivas L and Conde F. “Evaluation of the Long- Term Stability and Temperature Coefficient of Dew-Point Hygrometers”. *Int. Journal of Thermophysics* (2012). Vol. **3**, Issue 8-9, pp 1758-1770.
- [Ben12d] R. Benyon, P. Hernández, Comparative Study of Humidity Analyzers in Nitrogen Below 1 $\mu\text{mol/mol}$, (2012), *Int. J. Thermophys.* **33**, 1438 (2012)
- [BIPM1] “The BIPM key comparison database”. BIPM. The current Calibration and Measurement Capabilities for INTA are available on <https://www.bipm.org/kcdb/>
- [BIPM2] Mutual Recognition Agreements, BIPM. Documents available on <http://www.bipm.org/en/cipm-mra/cipm-mra-documents/>

- [Bir49] G. Birnbaum, J. Franeau, Measurement of the dielectric constant and loss of solids and liquids by a cavity perturbation method, *J. Appl. Phys.* **20** (1949) 817-818.
- [BST02] BS1339-1:2002, Humidity. Terms, Definitions and Formulae (ISBN: 058038475 6)
- [CEM00] Escala Internacional de Temperatura 1990, 2ª edición en español (2000). Centro Español de Metrología
- [CEM12] Vocabulario Internacional de Metrología. Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados, 3ª edición en español (2012). Centro Español de Metrología
- [Cha05] Chan, K-Hung, Huey-Wen Chen, Development of Humidity Generator by Using Magnetic Suspension Balance, (2005); Internal report, Center for Measurement and Standards, Industrial Technology Research Institute, Taiwan
- [Cha09] T. H. Chao, S. R. Davis, S. D. Rommel, G. Farca, B. Luey, A. Martin., M. H. Anderson. (2009). Compact liquid crystal waveguide based Fourier transform spectrometer for in-situ and remote gas and chemical sensing Proceeding article. SPIE 7508. International Conference on Optical Instruments and Technology: Advanced Sensor Technologies and Applications, 75080K (November 23, 2009)
- [Coa03] K.J. Coakley, J.D. Splett, M.D. Janezic, R.F. Kaiser, Estimation of Q-factors and resonant frequencies, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **51** (2003) 862–868.
- [COD14] CODATA. (2014) CODATA Value: electric constant. Committee on Data for Science and Technology (CODATA).
- [Cuc12] R. Cuccaro, R. M. Gavioso, G. Benedetto, D. Madonna Ripa, V. Fericola, C. Guianvarc’h. (2012). Microwave determination of water mole fraction in humid gas mixtures. *Int. J. Thermophys.* **33**, 1352-1362.
- [Cuc18] Cuccaro R, Rosso L, Smorgon D, Beltramino G, Tabandeh S, Fericola V. Development of a low frost-point generator operating at sub-atmospheric pressure. *Meas Sci Technol.* 2018; **29**(5):54002.
- [Edw01] Edwards C. S., (2001), *Meas. Sci. Technol.* **12** 1214–1218 www.iop.org/Journals/mt PII: S0957-0233(01)23307-4
- [EMP21] EMPIR 20IND06 PROMETH2O, Metrology for trace water in ultra-pure process gases. 2021-2024
- [ENA02] EA-4/02 M: 2013 Ed.1, septiembre 2013, Evaluación de la incertidumbre de medida en las calibraciones. Disponible en: <https://www.enac.es/web/enac/documentos>
- [ENA21] ENAC Número de Acreditación 16/LC10.007, Anexo Técnico Ed. 17 (Enero 2021). Disponible en <https://www.enac.es>
- [Es100] M. B. Esler, D. W. T. Griffith, S. R. Wilson, L. P. Steele. (2000). *Anal. Chem.* **72** (1), pp 206–215.

- [EUR13] EURAMET EMRP ENG01 GAS, Characterisation of Energy Gases (2013), Final publishable JRP report.
- [EUR15] EURAMET ENV07 MeteoMet, Characterisation of Energy Gases (2015), Final publishable JRP report.
- [Fla92] Flatau, P. J., Walko, R. L., Cotton, W. R., Polynomial to Saturation Vapour Pressure, (1992), Journal of Applied Meteorology and Climatology, Vol. **31**, 1507–1513
- [Gar17] J Garcia Gallegos, “A comparative study of traditional and novel humidity sensing technologies in natural gas”, (2017), Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid.
- [Gav14] R. M. Gavioso, D. Madonna Ripa, R. Benyon, J. G. Gallegos, F. Perez-Sanz, S. Corbellini, S. Ávila & A. M. Benito. (March 2014). Measuring Humidity in Methane and Natural Gas with a Microwave Technique. Int. J. Thermophys. **35** (3-4), 748-766.
- [Gei13] William M. Geiger, Mark W. Raynor, Trace Analysis of Specialtt and Electronic Gases, (2013), ISBN: 978-1-118-06566-2
- [Gof49] J. A. Goff. (1949). Standardization of thermodynamic properties of moist air. A.S.H.V.E. Journal Section, Heating, Piping, Air Conditioning. **21**, 118.
- [Gom16] A. Gómez-Hernández, Desarrollo de una nueva técnica experimental de medida de equilibrio de gases a alta presión basada en una cavidad cilíndrica resonante en microondas con aplicación al biogás PhD Thesis, University of Valladolid, Valladolid, 2016.
- [GUM08] JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement, GUM 2008. Disponible en <https://www.bipm.org/en/publications/guides>
- [GyG45] J. A. Goff, S. Gratch. Thermodynamic Properties of Moist Air. Transactions of the American Society of Heating and Ventilating (1945), Engineers. **51**, pp. 125-164.
- [Har13] Bob Hardy, Design Considerations of a Two-Pressure Humidity Generator, (2013), The International Journal of Metrology, Volume 20, Number 4. <https://www.callabmag.com/>
- [Har98] B. Hardy. (1998). ITS-90 formulations for vapour pressure, frost point temperature, dew point temperature, and enhancement factors in the range –100 °C to 100 °C. The Proceedings of the Third International Symposium on Humidity & Moisture, Teddington, London (England).
- [Has77] Hasegawa S, Little JW. The NBS two-pressure humidity generator, mark 2. Jour Res NBS A. 1977; **81**:81-88.
- [Hau45] Haurwitz, B., Dynamic Meteorology, New York, McGraw-Hill
- [Hei08] Martti Heinonen at al., Frost-Point Measurement Error Due to a Leak in a Sampling Line, (2008), International Journal of Thermophysics, **29**, 1589–1597
- [Her09] P. Hernández, R. Benyon y H. Fuentes, Caracterización de sensores de humedad relativa y temperatura para su uso como patrones de transferencia

- en intercomparaciones, (2009), 4 Congreso Español de Metrología, Santander
- [Hir54] J. O. Hirshfelder, C. F. Curtiss R. B. Bird. (1954). *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [Hod06] J.T. Hodges, D. Lisak, “Frequency-stabilized cavity ring-down spectrometer for high-sensitivity measurements of water vapor concentration”, (2006), *Appl. Phys. B* **85**, 375–382
- [Hua06] P. H. Huang, D. C. Ripple, M. R. Moldover, G. E. Scace. (2006). A reference standard for measuring humidity of air using a re-entrant radio frequency resonator, Presented at the 5th international symposium on humidity and moisture. Rio de Janeiro, Brazil.
- [HyH07] A. H. Harvey and P. H. Huang, First-Principles Calculation of the Air–Water Second Virial Coefficient, (2007). *International Journal of Thermophysics*, Vol. **28**, No. 2. DOI: 10.1007/s10765-007-0197-8
- [Hy175] R.W. Hyland. A correlation for the second interaction virial coefficients and enhancement factors for Moist Air. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, (1975), A. Physics and Chemistry. **79** A (4), 551-560.
- [HyW73] R.W. Hyland, A. Wexler. (1973). The Second Interaction (Cross) Virial Coefficient for Moist Air. *J. Res. NBS.* **77** A (1), 133-147.
- [HyW83] R. W. Hyland and A. Wexler, *ASHRAE Trans.* 89:520 (1983).
- [IAP08] Release on the IAPWS Formulation 2008 for the Thermodynamic Properties of Seawater. The International Association for the Properties of Water and Steam. Berlin, Germany, (2008), online available at: <https://www.iapws.org>, 2008a
- [INT01] TH/PRC/7234/000/INTA Ed.02, octubre 2007, *Realización de la EIT-90 entre – 189 °C y 660 °C*, (2008), Procedimiento de calibración INTA
- [INT02] TH-INF-5020-068-INTA Ed.01, junio 2018, *Propagación de incertidumbres en calibración de Termómetros de resistencia de platino patrón en puntos fijos de la EIT-90, para el margen entre el punto triple del argón y el punto triple del agua. Aplicación a termómetros utilizados a temperaturas mayores que -100 °C*, Informe Interno INTA
- [INT03] TH-PRC-7234-013-INTA Ed.1, julio 2018, *Calibración interna de puentes de relación y medidores de resistencia en alterna*, Procedimiento de calibración INTA
- [INT04] TH/PRC/7234/106/INTA Ed.02, marzo 2010, *Calibración de higrómetros ópticos de punto de rocío con generadores patrón de humedad*, Procedimiento de calibración INTA
- [INT05] TH-INF-5020-085-INTA Ed.01, junio 2020, *Validación experimental del calibrador de puentes de resistencia modelo RBC, para su uso en aplicaciones de termometría*, Informe Interno INTA
- [Kan12] P. Kanpan, E. Khansalee, N. Puangngernmak, S. Chalermwisutkul, TM 010 mode cylindrical cavity for complex permittivity measurement of liquid using field analysis technique, *Proceedings of 9th International Conference on Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology, ECTI-CON*, 2012.

- [Kaw10] H. Kawabata, Y. Kobayashi, S. Kaneko, Analysis of cylindrical cavities to measure accurate relative permittivity and permeability of rod samples, in: Proceedings of Asia-Pacific Microwave Conference, APMC, 2010, pp. 1459–1462.
- [Kei95] F. A. Keidel. Determination of water by direct amperometric measurement. (1959). *Anal. Chem.* **31** (12), 2043-2048.
- [KIN01] Span Pac SERIES 61, Operating Instructions, Models SP61, (1997), Kin-Tek Laboratories
- [Kit08] Kitano H, Niwa T, Ochi N, Takahashi C. Saturator efficiency and uncertainty of NMIJ two-pressure two-temperature humidity generator. *Int J Thermophys.* (2008); **29**(5):1615-1622.
- [Kor18] Ghenadii Korotcenkov. Handbook of Humidity Measurement. Methods, Materials and Technologies: Spectroscopic Methods of Humidity Measurement, (2018), eBook ISBN: 9780203731956
- [Kun12] O. Kunz, W. Wagner, The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: an expansion of GERG-2004, *J. Chem. Eng. Data* **57** (2012) 3032–3091.
- [Kut15] Mechanical Engineers' Handbook, Fourth Edition, edited by Myer Kutz, Copyright © 2015 John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 978-1-118-11899-3
- [Laj08] J. M. Langridge, S. M. Ball, A. J. L. Shillings, R. L. Jones. A broadband absorption spectrometer using light emitting diodes for ultrasensitive, in situ trace gas detection. (2008). *Review of Scientific Instruments.* **79**, 123110.
- [Lem13] E.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. McLinden, NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Standard Reference Data Program. 2013
- [Li12] Y. Li. A Novel Highly Reversible Humidity Sensor Based on poly (2-Propyn-2-Furoate), (2002). *Sens. Actuators B Chem.* **86**, 155–159.
- [Lov06] J Lovell-Smith “On correlation in the water vapour pressure formulations”, (2006), *Metrologia* **43** 556–560
- [Lov07] J Lovell-Smith “An expression for the uncertainty in the water vapour pressure enhancement factor for moist air”, (2007), *Metrologia* **44** L49–L52
- [Lov09] J.W. Lovell-Smith. The propagation of uncertainty for humidity calculations. 2009. (*Metrologia*). **46**, 607–615
- [Loz21] Daniel Lozano-Martín, Rodrigo Susial, Pedro Hernández, Teresa E. Fernández-Vicente, M. Carmen Martín, José J. Segovia, Speed of sound and phase equilibria for (CO₂ + C₃H₈) mixtures, (2021), *J. Chem. Thermodynamics* **158**, 106464
- [Mac12] P. Mackrod, A New Attempt on a Coulometric Trace Humidity Generator, 2012, (2012), *Int J Thermophys* **33**:1520–1535 DOI 10.1007/s10765-012-1348-0
- [Mac98] P. Mackrodt, R. Benyon, G. Scholz “State-of-the-art calibration of high-range chilled-mirror hygrometers and their use in the intercomparison of humidity standard generators”. Papers and Abstracts from the Third International Symposium on Humidity and Moisture, NPL. (1998) 159-166

- [Mar81] E. Martin, A. Hernandez, M.C. Sanchez, J.M. Zamarro, J. Margineda, Automatic measurement of Q factor and resonant frequency of microwave resonators, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **14** (1981) 961–962.
- [May03] E. F. May, T. J. Edwards, A. G. Mann, C. Edwards. Dew point, liquid volume, and dielectric constant measurements in a vapor mixture of methane + propane using a microwave apparatus. (2003). *Int. J. Thermophys.* **24** (6), 1509-1525.
- [MBW01] MBW DP30-SHSX-III Serial No. 99-0715, Operating Instructions K-1806/, Ref.: JF-15-E. Edición impresa.
- [MBW02] Dew Point Mirror 373, OPERATION AND MAINTENANCE MANUAL, (2014) 373 E V1.2. Disponible en: <https://www.mbw.ch/products/>
- [Mck01] J. J. McKinley, T. Shirley, A continuous online generator for trace VOC standards in water, KIN-TEK Laboratories, Disponible en: <https://kin-tek.com/articles/>
- [Mck02] J. J. McKinley, T. Shirley, Test gas mixtures - The bridge from sensing to quantification, KIN-TEK Laboratories, Disponible en: <https://kin-tek.com/articles/>
- [Mck03] J. J. McKinley, Using permeation tubes to create trace concentration moisture standards, KIN-TEK Laboratories, Disponible en: <https://kin-tek.com/articles/>
- [MEE05] Meeco Inc. Technical specifications of the Accupoint LP 2. Micro-Processor based low pressure transmitter. Printed in 2005.
- [Meh09] J. B. Mehl. Second-order electromagnetic eigenfrequencies of a triaxial ellipsoid. (2009). *Metrologia.* **46**, 554–559.
- [Mey08] C W Meyer, W W Miller, D C Ripple, and G E Scace, Design and performance of the new NIST hybrid humidity generator, Proceedings of NCSLI 2008 Workshop and Symposium (Boulder, CO:NCSLI, 2008)
- [Mey10] C. W. Meyer, J. T. Hodges, R. W. Hyland, G. E. Scace, J. Valencia-Rodriguez, J. R. Whetstone, The second-generation NIST standard hygrometer, (2010), *Metrologia* **47**, 192–207 doi:10.1088/0026-1394/47/3/010
- [MIC01] Cermet II Hygrometer, Users Guide, Manual No. 97049, (1999), Michell Instruments Ltd.
- [MIC02] Easidew On-line Hygrometer, Users Guide, Manual No. 97094, (2005), Michell Instruments Ltd.
- [MIC03] PURA Pure Gas Dew-Point Transmitter, Users Guide, Manual No. 97070, (2003), Michell Instruments Ltd.
- [MIC04] Promet I. S. Process Moisture Analyzer, MICHELL Instruments, Datasheets. Disponible en: <http://www.michell.com/uk/category/process-analyzers.php>
- [MIC05] QMA 601 Process Moisture Analyzer, MICHELL Instruments, Datasheets. Disponible en: <http://www.michell.com/uk/category/process-analyzers.php>
- [Mit12] Mitter H, Böse N, Benyon R and T. Vicente, “Pressure drop considerations in the characterization of dew-point transfer standards at high

- temperatures”. *Int. Journal of Thermophysics* (2012), Vol. **33**, Issue 8-9, pp 1726-1740.
- [Mok12] S. A. Mokdad. “Contribution à la détermination de la courbe de pression de vapeur saturante de l’eau pure dans la plage de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$, avec une très haute exactitude”. (2012). Doctoral dissertation. France ed., University of CNAM (Conservatoire National des Arts et Metiers), France.
- [Mur67] Murray, F.W., On the computation of saturation vapour pressure. (1967), *J. Applied Meteorology* **6**: 203-204
- [Nie03] J. Nielsen, J. Lovell-Smith, M. de Groot, S. Bell. (2003). Uncertainty in the generation of humidity. Technical Report CCT/03-20
- [Onn02] H. K. Onnes. (1902). Expression of the equation of state of gases and liquids by means of series. *Huygens Institute - Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (KNAW). Proceedings*, 4. Amsterdam, 1902, pp. 125-147.
- [Pep10] S. Peper, V. Haverkamp, R. Dohrn, Measurement of phase equilibria of the systems $\text{CO}_2 + \text{styrene}$ and $\text{CO}_2 + \text{vinyl acetate}$ using different experimental methods, *J. Supercrit. Fluids* **55** (2010) 537–544.
- [Pet98] P.J. Petersan, S.M. Anlage, Measurement of resonant frequency and quality factor of microwave resonators: comparison of methods, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 3392–3402.
- [Rou00] J. F. Rouleau, J. Goyette, T. K. Bose, M. F. Fréchette. Performance of a microwave sensor for the precise measurement of water vapor in gases. (2000). *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **7**, 825–831.
- [Sca08] G.E. Scace, W.W. Miller, *Int. J. Thermophys.* **29**, 1544 (2008)
- [Seg17] J.J. Segovia, D. Lozano-Martín, M.C. Martín, C.R. Chamorro, M.A. Villamañán, E. Pérez, C. García Izquierdo, D. del Campo, Updated determination of the molar gas constant R by acoustic measurements in argon at UVa-CEM, *Metrologia* **54** (2017) 663–673.
- [Smi07] Smith W.J. (2007) *Modern Optical Engineering*, 4th ed., McGraw-Hill, New York.
- [Son02] S. Son. Polymeric Humidity Sensor Using Phosphonium Salt-Containing Polymers. (2002). *Sens. Actuators B Chem.* **86**, 168–173.
- [Son90] D. Sonntag. Important new values of the physical constants of 1986, vapor pressure formulations based on ITS-90, and psychrometer formulae. (1990). *Z. Meteorol.* **70**, pp. 340-344.
- [Ste06] M. Stevens, F. Hussain, S.A. Bell, H. Othman, Md. NorMd. Chik, R.Gee, F. Fernández, An investigation of the drying and wetting response time of sample lines made from different materials, (2006), In *Proceedings of 5th International Symposium on Humidity and Moisture—ISHM 2006 Brazil*
- [Sti69] Stimson, H.F., Some precise measurements of the vapor pressure of water in the range from 25 to 100 $^{\circ}\text{C}$, (1969), *J. Res. Nat. Bur. Stand (U. S.)*, 73A, (Phys. and Chem.), No.5, 493-496
- [SWA01] CWX-D100 Orbital Welding System, User’s Manual. (2005), Swagelok
- [SWA02] Swagelok, Manual de Instalador de Sistemas de Tubo, F.J. Callahan, (1993)

- [SyW87] A. Saul, W. Wagner. International Equations for the Saturation Properties of Ordinary water Substance. (1987). J. Phys. Chem. Ref. **16** (4), 893-901.
- [Tet30] Tetens, O., Über einige meteorologische Begriffe. (1930). Z. Geophys **6**: 207-309.
- [Tho02] Thornton, D. C., A. R. Bandy, F. H. Tu, B. W. Blomquist, G. M. Mitchell, W. Nadler, and D. H. Lenschow, Fast airborne sulfur dioxide measurements by Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry (APIMS), J. Geophys. Res., **107**(D22), 4632, doi:10.1029/2002JD002289, 2002.
- [THU01] Two-Pressure Two-Temperature Low Humidity Generator Series 4500, Operation and Maintenance Manual, Printed in 1994
- [THU02] Model 4500 Automated Low Humidity Generator, Thunder Scientific Corporation Model 4500, Disponible en: https://www.thunderscientific.com/humidity_equipment/model_4500.html
- [TIG01] HALO KA Max H₂O, Parts-Per-Trillon Moisture Detection in Electronic-Grade Bulk Gases, Application Note #25, Tiger Optics, LLC. Disponible en: <https://www.tigeroptics.com/product/halo-ka-max-hsub2-subo.html>
- [TIG02] HALO+TM Trace Gas Analyzer, Instruction Manual M7000+ Series. Rev. B (2006), Tiger Optics, LLC
- [Und12] R. J. Underwood, R. Cuccaro, S. Bell, R. M. Gavioso, M. Stevens, M. de Podesta. A microwave resonance dew-point hygrometer. (2012). Meas. Sci. Tech. **23**, 085905.
- [UNE08] UNE-EN 60751: 2008 “Termómetros industriales de resistencia de platino y sensores de temperatura de platino”
- [UNE17] UNE-EN ISO/IEC 17025 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración (ISO/IEC 17025:2017)”
- [Veg12] D. Vega Maza, W. W. Miller, D. C. Ripple, G. E. Scace. A humidity generator for temperatures up to 200 °C and pressures up to 1.6 MPa. (2012). Int. J. Thermophys. **33** (8-9), 1477-1487.
- [Vic17] T. Vicente Mussons, Ampliación y Mejora de la Capacidad de Medida y Calibración de Higrómetros de Punto de Rocío con el Patrón Nacional de Humedad en el Margen de – 10 °C a 95 °C, (2017), Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid
- [Vra07] Danet M. Vrazel, Adding relative humidity to trace Concentration gas standards in a Permeation system, (2007), KIN-TEK Laboratories, Disponible en <https://kin-tek.com/articles/>
- [Wel08] S. Welzel, G. Lombardi, P. B. Davies, R. Engeln, D. C. Schram, and J. Röpcke. Trace gas measurements using optically resonant cavities and quantum cascade lasers operating at room temperature. (2008). Journal of Applied Physics. **104**, 093115.
- [Wer02] Werle P., Slemr F., Maurer K., Kormann R., Mucke R., and Janker B. Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis. (2002), Opt. Lasers Eng. **37**, 101–114.

- [Wet18] S. Wettstein, D. Mutter, Design and Validation of the MBW Standard Humidity Generators, (2018), International Journal of Thermophysics volume **39**, Article number: 116
- [Wex77] A. Wexler. (1977). Vapor pressure formulation for ice. J. Res. Natl. Bur. Stand. A, Phys. Chem. **81A**, pp. 5-20.
- [Whe98] Wheeler MD, Newman SM, Orr-Ewing AJ, Ashfold MNR. Cavity ring-down spectroscopy. (1998) J Chem Soc Faraday Trans; **94**:337–51.
- [Whi07] D R White and P Saunders “The propagation of uncertainty with calibration equations”, (2007), Meas. Sci. Technol. **18** 2157– 2169
- [Whi09] White D R, Strouse G F, Observations on sub-range inconsistency in the SPRT interpolations of ITS-90, (2009) Metrologia, **45**, 101–108
- [Whi97] White, D.R. Jones, K., Williams, J.M., Ramsey, I.E. A simple resistance network for calibrating resistance bridges, (1997), IEEE Trans. Instrument. Meas., IM-**46**, 1068-1074 Doi: 10.1109/19.67671. 2
- [WyF96] Wylie R. G., Fisher R. S., “Molecular Interaction of Water Vapor and Air”, (1996) Journal of Chemical Engineering Data **41**, 133-142.
- [WyG71] A. Wexler, L. Greenspan. Vapor Pressure Equation for Water in the Range 0 to 100 °C. (1971). Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry. **75A** (3), pp. 213-245.
- [WyG76] A. Wexler, L. Greenspan L., Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100 degrees C. (1976), A revision. Journal of research of NBS **80A**, pp. 775-785.
- [WyH83] A. Wexler, R. W. Hyland. Formulations for the thermodynamic properties of dry air from 173.15 K to 473.15 K, and of saturated moist air from 173.15 K to 372.15 K, at pressures to 5 MPa, In Thermodynamic properties of dry air, moist air and water and SI psychrometric charts. (1983). Edited by Wexler A., Hyland R.W. and Stewart R., resulting from ASHRAE Project RP-216, ASHRAE, New York, 150-303.
- [WyP93] Wagne, W., Pruß, A., International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance. (1993). Revised According to the International Temperature Scale of 1990. J. Phys. Chem. Ref. Data. **22** (3), 783-787.
- [WyP94] Wagner, W., Saul, A., and Pruß, A., (1994) J. Phys. Chem. Ref. Data **23**, 515

ANEXO I

***EVALUACIÓN DE
CAÍDAS DE PRESIÓN***

ANEXO I. EVALUACIÓN DE CAÍDAS DE PRESIÓN

La temperatura de punto de rocío es un parámetro que depende de la presión absoluta, por lo que la caída de presión resultante del caudal de muestreo ha de ser tenida en cuenta. A medida que sube la temperatura de punto de rocío, la fracción molar incrementa y el caudal volumétrico incrementa para un mismo caudal de aire seco.

Para temperaturas de rocío o por debajo de 20 °C, el caudal medido es el caudal total, pero cuando se generan valores por encima de la temperatura ambiente, el caudal de muestreo se mide tras el bote de condensado y el caudal medido está saturado a 23 °C y no incluye el caudal total en las condiciones de medida. Por tanto, es necesario reducir el caudal medido en este punto para mantener el caudal volumétrico total constante en las condiciones de medida de la cabeza del higrómetro y el tubo ($t_d + 30$ °C).

El caudal total generado se seleccionará en el generador o se obtiene mediante el ajuste de la válvula de expansión, que es la que limita el caudal total del sistema. A continuación, se resumen los valores recomendados, para los dos generadores de humedad patrón del LabTH:

Tabla 0-1 Caudales de funcionamiento para cada generador

Generador	Margen, °C	Total (L/min)	Monitor ¹³ (L/min)	Instrumento (L/min)
4500	- 75 a + 10	2,7	0,50	S/Manual
E+E	0 a + 95	< 2,0	0,50	S/Manual

La siguiente figura muestra el caudal real, manteniendo el caudal tras el bote de condensado a 0,50 l/min.

Caudal en condiciones de medida (t_d+30 °C) a un caudal tras el bote de condensado (23°C) de $Q=0.5$ l/min=const, $p = 1100$ hPa

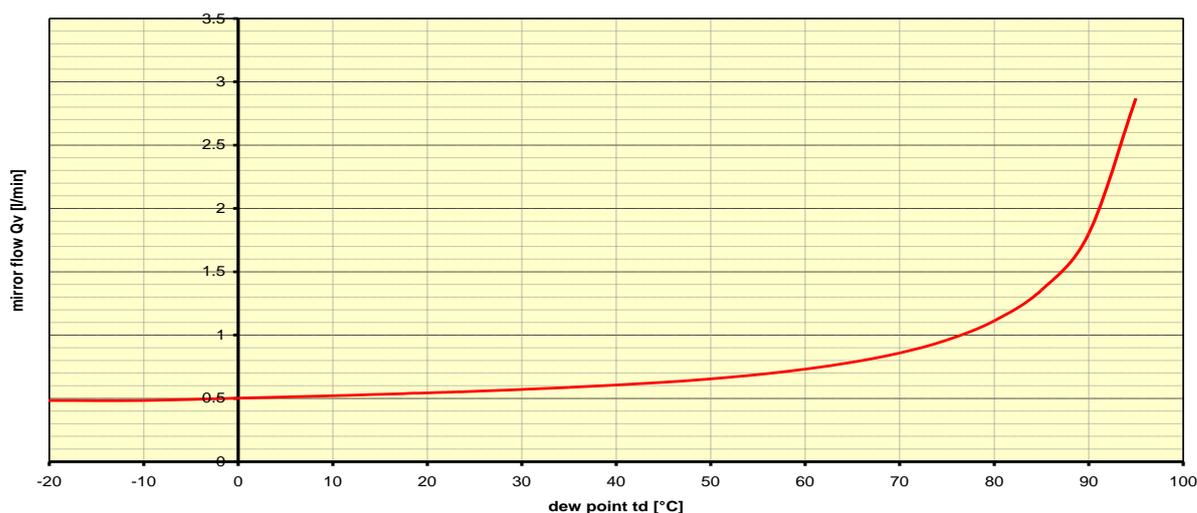


Figura 0-1 Caudal en condiciones de medida (t_d+30) a un caudal tras el bote de condensado (23 °C) de 0.5 l/min a 1100 hPa

¹³ Se ajusta el caudal en cada punto para obtener un caudal volumétrico constante en las condiciones de medida en el punto de referencia del instrumento.

Esto produciría caídas de presión crecientes en función del punto de rocío generado, introduciendo un error muy significativo en las medidas.

Por tanto, se reduce el caudal medido para mantener un caudal volumétrico constante, empleando la siguiente gráfica.

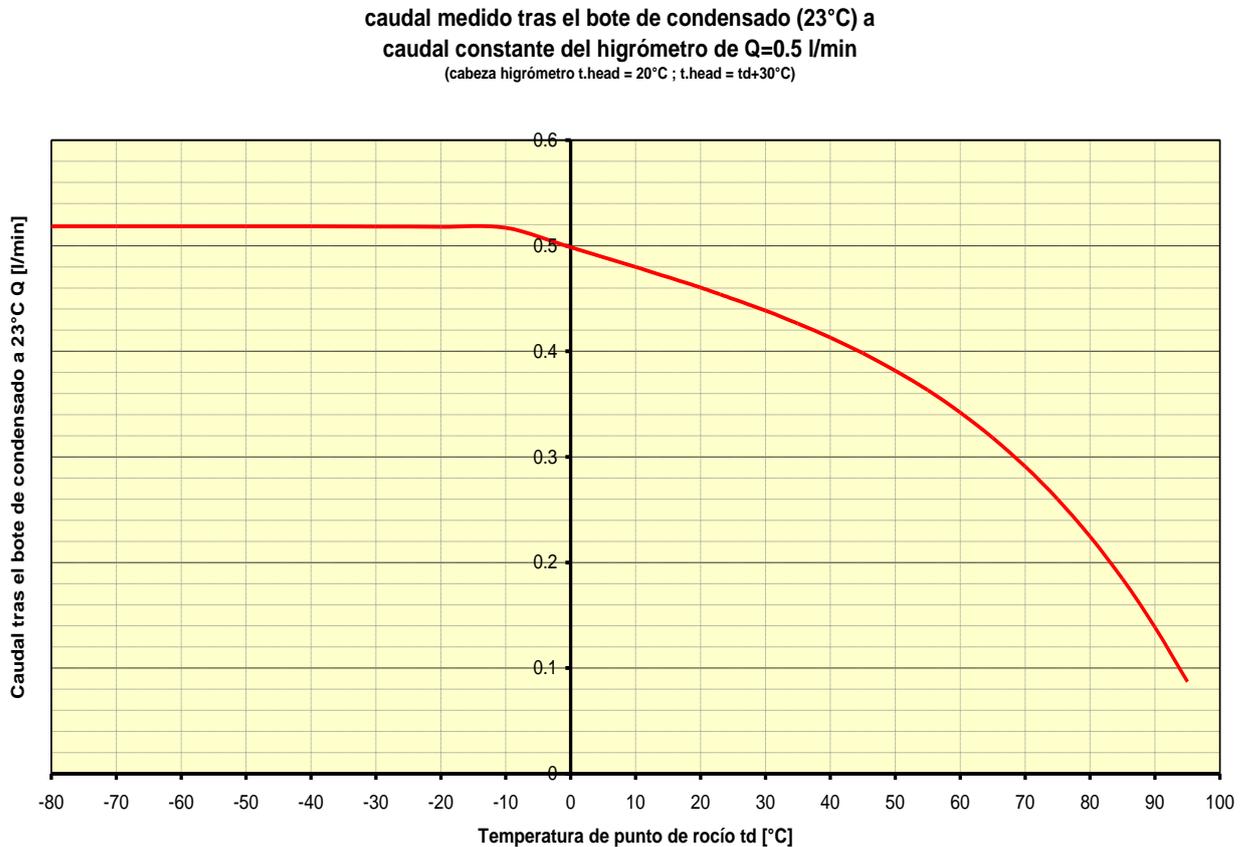


Figura 0-2 Caudal medido tras el bote de condensado (23 °C) a caudal constante del higrómetro de 9.5 l/min

La siguiente tabla muestra el efecto de la caída de presión sobre la temperatura de rocío en las condiciones de uso bajo caudal constante de aire seco (situación que habría si no normalizásemos a caudal volumétrico constante).

Tabla 0-2 Efecto de la caída de presión sobre la temperatura de rocío en las condiciones de uso bajo caudal constante de aire seco

t_d (°C)	$e = e_w(t_d)$ (hPa)	x_v	t_h (°C)	q (l/min)	$\Delta p = p_2 - p_h$ (hPa)	$e@DPH$ (hPa)	$t_d@DPH$ (°C)	Δt_d (K)
0	6,112	0,006	30	0,51	1,03	6,11	-0,014	-0,014
10	12,281	0,012	40	0,54	1,08	12,27	9,984	-0,016
20	23,392	0,023	50	0,56	1,13	23,37	19,982	-0,018
30	42,470	0,042	60	0,59	1,20	42,42	29,980	-0,020
40	73,853	0,073	70	0,62	1,29	73,76	39,976	-0,024
50	123,527	0,122	80	0,68	1,42	123,36	49,972	-0,028

60	199,477	0,197	90	0,76	1,62	199,16	59,965	-0,035
65	250,430	0,247	95	0,83	1,78	249,99	64,961	-0,039
70	312,023	0,308	100	0,91	2,00	311,41	69,954	-0,046
75	385,967	0,381	105	1,03	2,32	385,08	74,945	-0,055
80	474,155	0,468	110	1,22	2,84	472,83	79,931	-0,069
85	578,677	0,571	115	1,53	3,80	576,52	84,905	-0,095
90	701,822	0,693	115	2,13	5,91	697,75	89,847	-0,153
95	846,089	0,835	115	3,97	14,46	834,18	94,615	-0,385

Donde:

t_d	Temperatura de rocío de referencia
Δp	Caída de presión
$t_d @DPH$	Temperatura de rocío en las condiciones de la cabeza de medida.

Se deberá determinar experimentalmente con el transmisor de presión diferencial apropiado (ver Figura 0-4), la caída de presión entre el punto de referencia del generador y el punto de referencia del higrometro de punto de rocío (ver Figura 0-3).



Figura 0-3 Detalle del conexionado de las tomas de presión en los higrómetros



Figura 0-4 Detalle del transmisor de presión diferencial con válvula de 3-vías

La caída de presión se determina empleando gas con un punto de rocío por debajo de 0 °C y se estudia para distintos caudales, medidos con un rotámetro de precisión en el margen de 0.4 a 0.6 l/min en condiciones normales. Se realiza un ajuste polinómico a los resultados para obtener la caída de presión a un caudal volumétrico de 0.50 l/min en condiciones de 23 °C y 1013.25 hPa. Este valor de diferencia de presión, puede ser de -52 hPa desde la cámara sumergida del generador 9000 hasta el final del tubo calefactado MBW de 2 m con diámetro interior 4 mm.

La Figura 0-5 muestra el ejemplo de uno de los tubos MBW y medido hasta la posición del espejo, para tres higrómetros MBW 373HX (Ref. C-410903), donde los valores obtenidos son de -74,3 Pa.

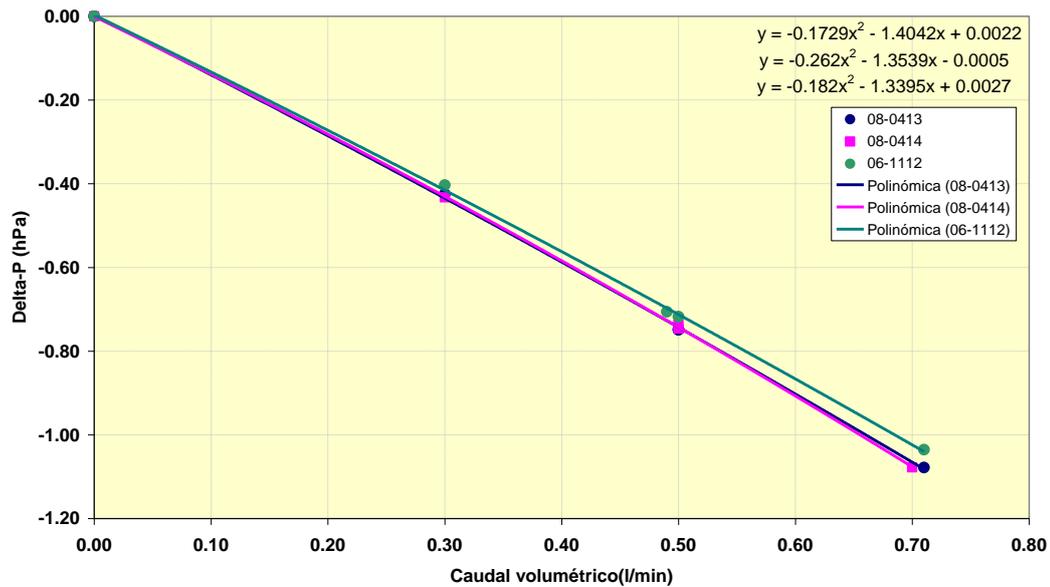


Figura 0-5 Caída de presión en tres higrómetros MBW 373HX (Ref. C-410903)

Así mismo se presenta un ejemplo del estudio realizado en el higrómetro 373HX NS: 06-1112, monitor del generador patrón BEV/E+E. La Figura 0-6 muestra la obtención de la diferencia entre el punto de referencia en la te a la salida del higrómetro y la entrada del higrómetro (Ref. C-410694).

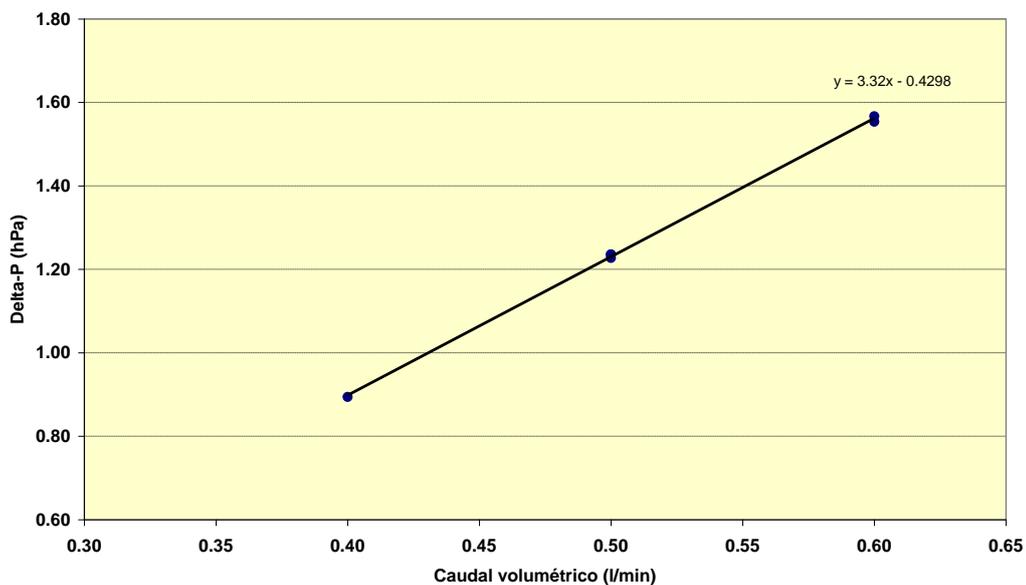


Figura 0-6 Gráfica de la caída de presión entre entrada y salida del 373HX NS: 06-1112

La Tabla 0-3 muestra los valores calculados del caudal volumétrico q'_{ads} después de la trampa de vapor y el caudal volumétrico de gas seco q'_{dry} a temperatura ambiente $p = 1013.25$ hPa un caudal constante de 0,5 l/min en las condiciones de medida de la cabeza del higrómetro. Se muestran también los valores de caudal másico del punto de consigna de gas seco a la entrada del generador $qm.a$.

Tabla 0-3 Valores calculados del caudal volumétrico

t_d (°C)	$e = e_w(t_d)$ (hPa)	x_v	t_h (°C)	q'_{ads} (l/min)	q'_{dry} (l/min)	$qm.a$ (kg/s)
0	6.112	0.006	30	0.50	0.49	9.64E-03
10	12.281	0.012	40	0.48	0.47	9.28E-03
20	23.392	0.023	50	0.46	0.45	8.89E-03
30	42.470	0.042	60	0.44	0.43	8.46E-03
40	73.853	0.073	70	0.41	0.40	7.95E-03
50	123.527	0.122	80	0.38	0.37	7.31E-03
60	199.477	0.197	90	0.34	0.33	6.51E-03
65	250.430	0.247	95	0.31	0.30	6.02E-03
70	312.023	0.308	100	0.28	0.27	5.46E-03
75	385.967	0.381	105	0.25	0.24	4.82E-03
80	474.155	0.468	110	0.21	0.21	4.08E-03
85	578.677	0.571	115	0.17	0.16	3.25E-03
90	701.822	0.693	115	0.12	0.12	2.33E-03
95	846.089	0.835	115	0.06	0.06	1.25E-03