

GENERADOR DE TRAZAS DE HUMEDAD USANDO UN MÉTODO COULOMBIMÉTRICO

Fidel A. Fernández

METCO SERVICES VENEZUELA, C.A.

Edif. Helena, Avda. Luis Roche, Piso 1, Ofic. 16. Altamira, Edo. Miranda
Caracas – Venezuela / Teléf.: 0058 (212) 285-4535 / fidelf@metco-vzla-com

Resumen: Se diseñó, construyó y validó un generador de trazas de humedad basado en el principio coulombimétrico. Un estudio de las celdas electrolíticas fabricadas permitió establecer las características y condiciones para que corrientes aplicadas en μA corresponden a trazas de humedad en n/l . El generador coulombimétrico tiene un rango de trabajo desde 2 n/l ($-109\text{ }^\circ\text{C}$) hasta 10 $\mu\text{l/l}$ ($-60\text{ }^\circ\text{C}$). La incertidumbre expandida para este generador arroja un valor de aproximadamente 1 n/l en el intervalo de 2 n/l hasta 100 n/l ; y es menor a 6 n/l para concentraciones mayores a 100 n/l .

1. INTRODUCCIÓN

La demanda de gases de alta y ultra alta pureza, especialmente en la industria de fabricación de dispositivos electrónicos, ha seguido incrementándose en los últimos años. De todas las impurezas que se presentan en muy bajas concentraciones en estos gases el vapor de agua es una de las que requiere mayor atención. Esto se debe a las características de la molécula del agua: su fuerte interacción con la superficie con la cual entra en contacto y su volatilidad relativamente baja hacen que sea muy difícil removerla de los sistemas de suministro de gases; lo que implica en muchos casos, elevados costos de operación. Por esta razón, tanto en el campo científico como a nivel industrial, ha aumentado la necesidad de contar con instrumentos y equipos de medición para detectar y controlar sistemas de dotación de gases de pureza ultra alta, es decir, que operan a bajas concentraciones de impurezas, particularmente de vapor de agua. Para estas aplicaciones se han desarrollado diversos sistemas de medición. Algunos fabricantes, declaran límites de detección que van desde 100 n/l hasta 0,010 n/l . Estos instrumentos necesitan ser calibrados a intervalos regulares para garantizar la confiabilidad de sus resultados.

La necesidad de patrones para la calibración de estos equipos e Instrumentos de medición de humedad en gases ha llevado a diversos institutos de metrología como el Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) a extender los límites de operación de generadores basados en diversos principios de operación. Sólo algunos de ellos pueden producir gases de referencia que alcanzan límites de concentración en el orden de los n/l .

Entre los generadores de trazas de humedad como patrones primarios en institutos nacionales de metrología destacan los generadores coulombimétricos. El primero de los cuales se construyó en 1983 [1]. Una versión más moderna fue presentada por PTB en 2001 [2]. Aquí se presenta una versión mejorada desarrollada en PTB para alcanzar valores de trazas de humedad del orden de n/l [3].

2. FUNDAMENTOS DEL DISEÑO Y OPERACIÓN DEL GENERADOR COULOMBIMÉTRICO

El generador coulombimétrico se basa en tres procesos fundamentales: la generación de un gas de nitrógeno seco, generación de una cantidad definida de hidrógeno y oxígeno mediante una celda electrolítica de acuerdo a la ley de Faraday, recombinación catalítica del hidrógeno y oxígeno y adición del vapor de agua a la corriente del gas seco.

La concentración de vapor de agua se determina, de manera fundamental, si se conoce la masa de vapor de agua m_v y la masa del gas m_{N_2} que lo contiene. Aplicando la ley de Faraday la expresión para la concentración de vapor de agua en el gas de referencia esta dado por:

$$r = \frac{m_v}{m_{N_2}} = \frac{M_v}{M_{N_2}} \frac{V_0}{z \cdot F \cdot \dot{V}} I_{apl} + r_{cero} \quad (1)$$

Donde:

I_{apl} Corriente aplicada a los electrodos
 \dot{V} Caudal del gas de referencia

- r_{cero} Concentración residual de vapor de agua en el gas seco, o gas cero.
- M_{N_2}, M_v Masa molar del nitrógeno y del agua
- V_0 Volumen molar de un gas ideal
- z Electrones de intercambio
- F Constante de Faraday

La figura 1 muestra una representación del generador coulombimétrico.

El gas seco se produce a partir de nitrógeno 99,999% (5.0) gaseoso contenido en cilindros a alta presión. Este gas se hace pasar por un sistema de dos etapas de purificación. El primero es del tipo tamiz molecular y el segundo es una trampa molecular de aleaciones de circonio a altas temperaturas. Estos sistemas reducen la presencia de oxígeno y vapor de agua a concentraciones menores de 1 n/l. La entrada del gas seco se controla mediante una válvula y se mide con un medidor de caudal calibrado en unidades de l/min (0 °C y 101325 Pa).

Del caudal principal del gas seco (60 l/h) se deriva un pequeño caudal (5 l/h) para que pase a través de la celda electrolítica. En esta celda se producen concentraciones definidas de hidrógeno y oxígeno

provenientes de la electrólisis del agua, aplicando una corriente eléctrica a los electrodos de la celda.

De la celda electrolítica se arrastra también una cantidad de vapor de agua no deseado proveniente de la reacción en medio acuoso. Todos los gases son conducidos a una trampa fría a una temperatura de -170 °C, donde se retiene el exceso de vapor de agua. Mediciones realizadas con un espectrómetro de masas a presión atmosférica (APIMS) dio como resultado una presión de vapor de agua residual de 1,4 n/l con una incertidumbre estándar de 0,4 n/l.

Luego del proceso de secado los gases son conducidos a un catalizador de Pt/Pd mantenido a una temperatura de 150 °C a fin de evitar cualquier retención de vapor de agua en la superficie del catalizador.

En el catalizador se produce la reacción de recombinación de H_2 y O_2 en H_2O . El caudal parcial del nitrógeno ya húmedo es conducido entonces a la corriente principal para formar el gas de referencia.

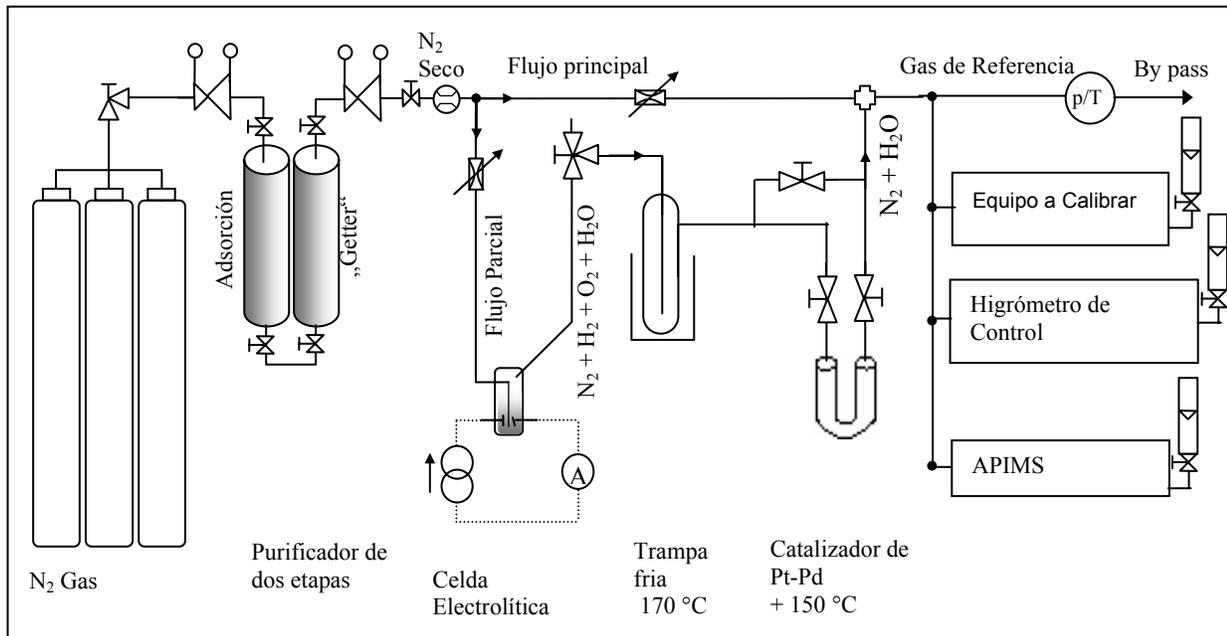


Fig. 1 Esquema del generador coulombimétrico de trazas de humedad

El sistema se construyó tomando en cuenta los requerimientos de pureza ultra alta del gas de referencia. Con la excepción de la celda

electrolítica todo el sistema fue construido con materiales de acero inoxidable: las tuberías tienen las paredes internas electropulidas y las

conexiones metal-metal y vidrio-metal son de las usadas en los sistemas de vacío ultra alto (UHV).

El control de algunos dispositivos y la recolección de datos fueron realizados usando un sistema computarizado con una interfase IEEE488.

El gas de referencia se produce a un caudal que va de 1 l/min a 5 l/min a una presión de 40 hPa sobre la presión atmosférica.

3. VALIDACIÓN DEL METODO COULOMBIMÉTRICO PARA LA GENERACION DE TRAZAS DE HUMEDAD

La validación del método se llevo cabo entendiendo éste como el proceso de establecimiento de las características del desempeño y limitaciones de un método y la identificación de las influencias que pueden cambiar estas características [4]. La validación del método fue necesaria debido a las condiciones especiales de la electrólisis del agua con corrientes aplicadas del orden de μA ; y su recombinación, para la generación de pequeñas cantidades de vapor de agua. Debido a esto, cada uno de los parámetros que pudiera influenciar el resultado fue investigado.

3.1. Aplicación de la ley de Faraday en el rango de corrientes muy pequeñas.

De acuerdo a los resultados presentados en la figura 2, la relación entre la corriente aplicada y señal del APIMS que corresponde a la concentración de vapor de agua en el gas de referencia es linealmente proporcional siempre que el potencial entre los electrodos de la celda sea suficiente para que exista electrólisis.

Dado que pueden ocurrir otros procesos electrolíticos indeseados, como la conducción de impurezas iónicas, se usaron reactivos de pureza ultra alta y adicionalmente se estableció un procedimiento de acondicionamiento de la celda previo a las mediciones.

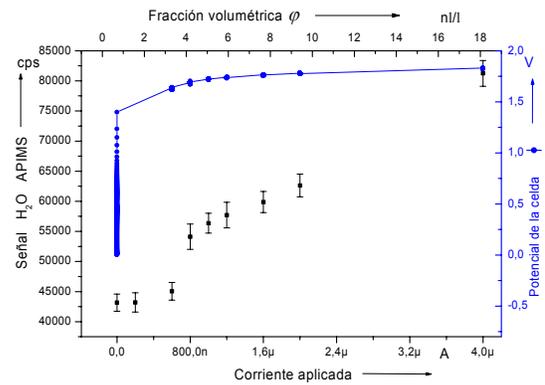


Fig. 2 Señal de un espectrómetro de masas a presión atmosférica (APIMS) y de la diferencia de potencial entre los electrodos en función de la corriente aplicada

3.2. Corriente aplicada.

De acuerdo a la ecuación 1, si se mantiene constante el caudal \dot{V} del gas la concentración de vapor de agua depende únicamente de la corriente aplicada a los electrodos. La tabla 1 presenta la relación entre corriente electrolítica y la concentración de vapor de agua. Se presenta la conversión a temperatura de escarcha, debido a que muchos instrumentos expresan sus resultados en esta unidad.

Para efectuar la electrólisis del agua, se usó una fuente de corriente en conjunto con un picoamperímetro de alto desempeño calibrado con patrones con trazabilidad a las unidades del SI.

Se investigó la eficiencia de la corriente aplicada para la reacción $2H_2O \leftrightarrow 2H_2 + O_2$, esto es cuanto de la corriente aplicada es aprovechada como corriente electrolítica para la reacción, encontrándose que aún para corrientes del orden de $0,8 \mu\text{A}$, la producción de hidrógeno y oxígeno está acorde a lo esperado para una reacción de electrólisis [5,6]. Para corrientes debajo de este valor las condiciones de operación no fueron suficientemente reproducibles.

Tabla 1 Dependencia de la concentración de vapor de agua con la corriente electrolítica (1,5 l/min, 101 325 Pa y 20 °C).

Corriente electrolítica <i>I</i> (mA)	Fracción volumétrica ϕ (μl/l)	Temperatura de punto de escarcha <i>t</i> (°C)
100	464,4	-27,93
10	46,46	-48,54
1	4,646	-65,97
0,10	0,465	-80,91
0,05	0,232	-85,00
0,02	0,092 9	-90,15
0,010	0,046 5	-93,86
0,005	0,023 3	-97,41
0,002	0,009 3	-101,93
0,001 0	0,004 7	-105,13
0,000 5	0,002 3	-108,37
0,000 2	0,000 93	-112,30

3.3. Eficiencia en la recombinación del hidrógeno y oxígeno.

Una vez que se ha producido oxígeno e hidrógeno en cantidades conocidas de acuerdo a la ley de Faraday, se realiza la recombinación en un reactor catalítico que contiene Pt y Pd en polvo/granulado de alta pureza.

La figura 3 muestra la operación del generador para diferentes valores de concentración de vapor de agua. La señal de oxígeno (negro) permanece invariable, de lo cual se deduce que todo el oxígeno producido en la reacción electrolítica se recombina con el hidrógeno. Se puede observar que la humedad residual del gas regresa lentamente a su valor inicial debido a la lenta desorción de las moléculas del agua de la superficie interna del generador.

3.4. Concentración de humedad del gas residual.

La concentración residual de vapor de agua en el gas cero corresponde a corriente aplicada cero, es decir, sin disociación electrolítica del agua contenida en la celda.

Comenzando con esta concentración el generador es capaz de producir un gas de referencia con valores de humedad especificado.

De acuerdo a la figura 4, por debajo del valor de corriente de 0,8 μA, se pierde la proporcionalidad

entre corriente aplicada y concentración de vapor de agua.

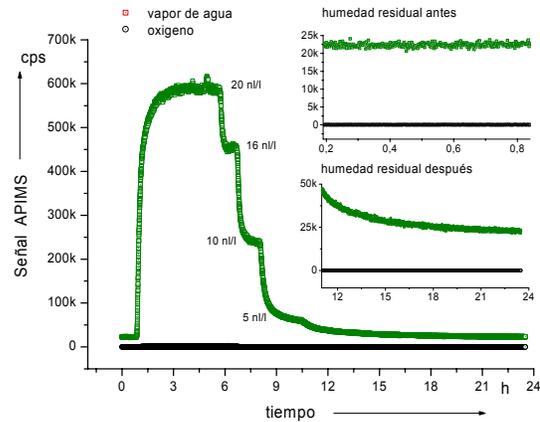


Fig. 3 Proceso electrolítico con recombinación catalítica

La línea verde corresponde al ajuste lineal del comportamiento farádico de la celda. Si se extiende hasta el valor de corriente cero, se encuentra concordancia con el valor medido (en negro) lo cual indica que por encima de 0,8 μA la concentración del gas de referencia cumple con lo establecido por la ecuación (1).

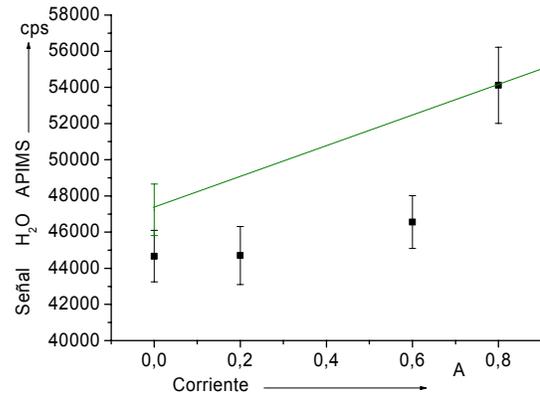


Fig. 4 Detalle de la figura 2. La línea verde es el ajuste lineal de corriente aplicada y concentración de humedad. El valor estimado (verde) coincide dentro de la incertidumbre estándar con el valor medido con el APIMS (negro). La concentración residual de vapor de agua es 1,4 nll.

3.5. Medición del caudal, presión y temperatura del gas.

Estas fueron realizadas con equipos calibrados con patrones con trazabilidad a las unidades del sistema internacional.

4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DEL GENERADOR COULOMBIMÉTRICO DE TRAZAS DE HUMEDAD.

La estimación de la incertidumbre de la medición se realizó siguiendo los lineamientos de la “Guide to the expression of uncertainty in measurement” GUM [7]. El modelo matemático está dado por la ecuación 1 y la expresión de la incertidumbre estándar combinada está dada por:

$$u_c^2(r) = \left(\frac{\partial r}{\partial M_v}\right)^2 u^2(M_v) + \left(\frac{\partial r}{\partial M_{N_2}}\right)^2 u^2(M_{N_2}) + \left(\frac{\partial r}{\partial V_0}\right)^2 u^2(V_0) + \left(\frac{\partial r}{\partial F}\right)^2 u^2(F) + \dots + \left(\frac{\partial r}{\partial I_{apl}}\right)^2 u^2(I_{apl}) + \left(\frac{\partial r}{\partial \dot{V}_m}\right)^2 u^2(\dot{V}_m) + \left(\frac{\partial r}{\partial r_{cero}}\right)^2 u^2(r_{cero}) \tag{2}$$

Las expresiones entre paréntesis son los coeficientes de sensibilidad, $u(M_v)$, $u(M_{N_2})$, $u(F)$, $u(V_0)$, $u(I_{apl})$, $u(\dot{V}_m)$ y $u(r_{cero})$ corresponden a la incertidumbre estándar de cada una de las variables.

El presupuesto para la incertidumbre estándar combinada está dado en la tabla 2.

La contribución a la incertidumbre combinada de la concentración residual de vapor de agua del

gas cero es mayor a medida que se disminuye la concentración de vapor de agua generada en el gas de referencia. Por esta razón este es el limitante principal del generador coulombimétrico a concentraciones muy pequeñas de trazas de humedad.

En la figura 5 se observa que para valores más altos de trazas de humedad la contribución más relevante es la correspondiente a la medición del caudal del gas de referencia.

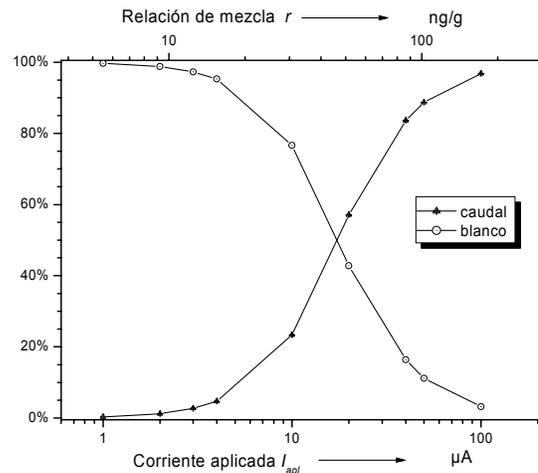


Fig. 5 Contribución a la incertidumbre estándar de la concentración residual de vapor de agua (ng/g) del gas seco (blanco) y del caudal del gas de referencia.

Tabla 2 Incertidumbre combinada de la concentración de vapor de agua en el gas de referencia

Fuente de incertidumbre $u(x_i)$	Valor x_i	Valor de la incertidumbre estándar $u(x_i)$	Función de distribución / Grados de libertad ν	Coefficientes de sensibilidad $c_i \equiv \partial f / \partial x_i$	Contribución a la incertidumbre $u_i = c_i \cdot u(x_i)$	
$u(M_v)$	18,01528 g/mol	$0,33 \cdot 10^{-6}$ g/mol	Uniforme/50	$160 \cdot 10^{-6}$	$0,48 \cdot 10^{-12}$	0,0 %
$u(M_{N_2})$	28,01348 g/mol	$0,14 \cdot 10^{-3}$ g/mol	Uniforme/50	$-0,1 \cdot 10^{-6}$	$-0,014 \cdot 10^{-9}$	0,0 %
$u(F)$	96485,31 C/mol	0,029 C/mol	Uniforme/50	$-30 \cdot 10^{-15}$	$-0,86 \cdot 10^{-15}$	0,0 %
$u(V_0)$	22,413996 l/mol	$19 \cdot 10^{-6}$ l/mol	Uniforme/50	$0,13 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-15}$	0,0 %
$u(I_{appl})$	992,43 nA	0,135 nA	Student/270	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$0,39 \cdot 10^{-12}$	0,0 %
$u(\dot{V})$	1,559 l/min	$9,0 \cdot 10^{-3}$ l/min	Student/150	$-1,8 \cdot 10^{-9}$	$-0,016 \cdot 10^{-9}$	0,3 %
$u(r_{blank})$	0,90 ng/g	0,26 ng/g	Uniforme/50	1	$0,30 \cdot 10^{-9}$	99,7 %
$u_c(r)$	3,75 ng/g	0,26 ng/g	51			

5. CONCLUSIONES.

- El desarrollo del presente trabajo permitió establecer las características del diseño, la construcción y condiciones de operación de un generador de un gas con concentraciones definidas de vapor de agua basado en principios coulombimétricos.
- De acuerdo a los resultados de la validación el generador coulombimétrico puede utilizarse como un patrón primario para la generación de trazas de humedad para el rango de medición que va desde 2 nl/l hasta 10 µl/l (desde -109 °C hasta -60 °C).
- Se establecieron las condiciones para lograr electrólisis del agua para corrientes aplicadas del orden de µA.
- Para la estimación de la incertidumbre se propone la ecuación (1) como el modelo matemático que expresa la concentración de vapor de agua en el gas de referencia, basada en la aplicación de la ley de Faraday. Todas las magnitudes tienen trazabilidad a las unidades de SI.

Tabla 3 Generadores en el rango de trazas de humedad.

Tipo de generador	Temperatura de punto de escarcha (°C)	Incertidumbre expandida (K)
Dos temperaturas [8]	-90	0,40
	-85	0,30
	-80	0,20
Dos presiones [9]	-80	0,2
	-70	0,1
Dilución y mezcla [10]	-99	0,50
	-97	0,45
	-82	0,35
Dilución y mezcla [11]	-90	1,5
Generador Coulombimétrico	-104	0,75
	-100	0,34
	-95	0,15
	-90	0,08
	-80	0,04

REFERENCIAS

[1] Breitenbach, M., Einert P., Moritz M., Will W., Eine Normalapparatur zur coulometrischen Erzeugung definierter Gasfeuchten im Spurenbereich. ASMW Metrol. 1984, Abh. 4, 77-90.

[2] Mackrodt, P., Fernández, F., Proc.Int. Symp.Temp.Therm. Sci., vol. 1, 589-596, June 2001, Berlin, Germany.

- [3] Fernández, F., *Generation of defined trace concentrations of water vapour in gases using a coulometrical method*. Ph.D. Engineering, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Germany. August 2003.
- [4] The fitness for purpose of analytical method, EURACHEM (1998)
- [5] Konya J. *Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, No. 1, 54-56.
- [6] May, M.M., Gupta, V.K., Hounsokon, K., *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 71, No.2, Febr. 2000, 516-518.
- [7] ISO/TAG4/Working group 3, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, Geneva, Switzerland, International Organization for Standardization, 1995.
- [8] Stevens M., Bell S., *Meas. Sci. Technol.*, 1992, **3**, 943-952.
- [9] Hasegawa S., National basis of accuracy in humidity measurements, *Moisture and humidity, Instr. Soc. Am.*, 15-28 (1985).
- [10] Scotto S., *Bulletin BNM*, 1994, No. 98, 17-24.
- [11] Venzke H., Schimer B., Still M., Melling A., Durst F., *Meas. Sci. Technol.*, 2000, **11**, 1732-1743.