

ARTÍCULOS ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/CATEGORY/NUMERO-6/ARTICULOS-NUMERO-6/](https://www.e-medida.es/category/numero-6/articulos-numero-6/))NÚMERO 6 ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/CATEGORY/NUMERO-6/](https://www.e-medida.es/category/numero-6/))

Calibración de medidores de presión parcial mediante un sistema de expansión dinámica

By **CEM** ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/AUTHOR/USER/](https://www.e-medida.es/author/user/)) ☐ 0 ([https://www.e-medida.es/numero-](https://www.e-medida.es/numero-6/calibracion-de-medidores-de-presion-parcial-mediante-un-sistema-de-expansion-dinamica/)[6/calibracion-de-medidores-de-presion-parcial-mediante-un-sistema-de-expansion-dinamica/](https://www.e-medida.es/numero-6/calibracion-de-medidores-de-presion-parcial-mediante-un-sistema-de-expansion-dinamica/)) 2218 views

f (... (... in Share (htt...

0

*David Herranz**Salustiano Ruiz**Nieves Medina*

*Centro Español de Metrología
Área de Masa*

Dentro del programa europeo de investigación en metrología EMRP, el laboratorio de presión del CEM participa junto con los principales laboratorios nacionales europeos en el proyecto EMRP IND 12 “Vacuum metrology for production environments” [1] (Metrología de vacío para ambientes de producción).

Dicho proyecto se estructura en diferentes líneas de investigación, siendo en la medida de presiones parciales donde está involucrado el laboratorio de presión del CEM. Para poder llevar a cabo este proyecto, el CEM ha modificado su sistema de expansión dinámica (SED). Esta modificación del sistema de expansión dinámica permitirá la calibración de medidores de presión parcial no sólo mediante la utilización de gases puros de forma independiente, sino también, mediante la utilización de mezclas de hasta tres gases.

Within the European Metrology Research Programme EMRP, CEM pressure laboratory participates in the project EMRP IND 12 “Vacuum metrology for production environments”[1], together with the major European national laboratories.

The project is organised in different research lines, including partial pressures where the laboratory is involved. In order to carry out this project, CEM has modified its dynamic expansion system (DES). This modification will allow the calibration of Residual Gas Analyzers (RGAs) by means of, not only independent pure gases, but also mixtures of up to three gases.

1. Introducción

El proyecto EMRP IND 12 “Vacuum metrology for production environments” (Metrología de vacío para ambientes de producción) se estructura en diferentes líneas de investigación: medida de presiones dinámicas en la región de vacío; fugas; medida de presiones parciales y tasa de degasificación, siendo en la medida de presiones parciales donde está involucrado el laboratorio de presión del CEM.

En muchas aplicaciones de vacío, conocer las presiones parciales de ciertas especies de gases, es más importante que la determinación de la presión total. Los espectrómetros de masas se utilizan hoy en día, no sólo para la detección de fugas y el análisis de gas residual en sistemas de vacío, sino también como un instrumento para proporcionar un análisis cuantitativo de distintos procesos, como la deposición de vapor física y química, los procesos de grabado, etc.

El desarrollo de un método de calibración de espectrómetros de masas cuadrupolares (QMS); el estudio de los parámetros operacionales de influencia; la determinación de las características metrológicas y el estudio de la estabilidad en el tiempo de los QMS, son los objetivos del proyecto para la medida de las presiones parciales.

2. Un poco de historia

2.1 El analizador de masas

En 1897, J. J. Thomson [2], demostró que los rayos de los tubos de rayos catódicos podían desviarse mediante campos eléctrico y magnético y, por consiguiente, se componían de partículas cargadas. Observando la desviación de estos rayos con diversas combinaciones de campos eléctrico y magnético, pudo demostrar que todas las partículas tenían la misma relación masa-carga (m/e) y determinar este cociente. Había descubierto el electrón. La Figura 1 muestra un esquema del tubo de rayos catódicos utilizado por Thomson para medir la relación masa-carga del electrón.

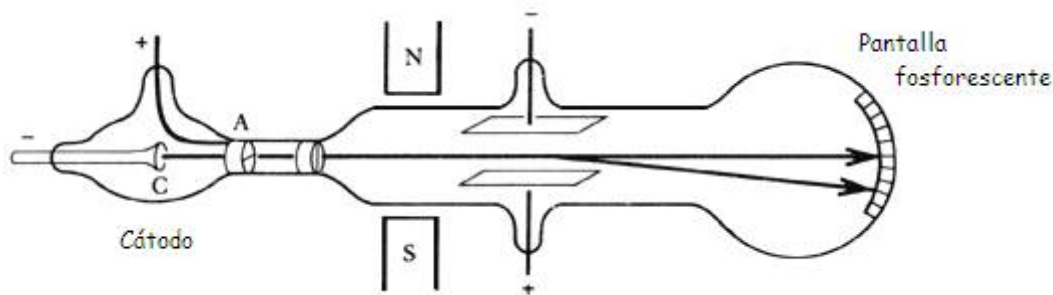


Figura 1. Tubo de rayos catódicos de Thomson

Los rayos lentos en canal, rayos de ánodo, rayos positivos, *kanalstrahlen*, rayos positivos de electricidad, rayos en canales... todas estas denominaciones, se corresponden con lo que hoy llamamos iones positivos. La incertidumbre en cuanto a lo que se estaba observando en los experimentos de descarga de gas durante el siglo XIX llevó a los investigadores, que con frecuencia trabajan solos y en diferentes países, a nombrar de diferente manera una misma cosa.

En 1906, el mismo año en que Thomson fue galardonado con el Premio Nobel de Física por determinar las propiedades del electrón; dirigió su atención a la investigación de los “rayos positivos de electricidad”. Al igual que con los estudios de rayos catódicos, utilizó el aparato de descarga de gas para crear iones para la investigación de los rayos positivos de electricidad. Sus primeros resultados no fueron del todo buenos, debidos en gran parte al “pobre vacío” que conseguía y a la naturaleza del material usado en la pantalla fosforescente. Después de mejorar el vacío en el interior de su aparato, Thomson observó diferentes destellos sobre la pantalla fosforescente, lo que indicaba que las partículas, al atravesar los campos magnético y eléctrico, se desviaban, es decir, tenían diferente relación masa-carga, lo que demostraba la existencia de diferentes gases en la descarga. En esencia, se puede decir que el aparato de Thomson para el análisis de rayos positivos fue el primer espectrómetro de masas.

En 1909, F. W. Aston [3] basándose en el aparato de rayos positivos de Thomson, construye el primero de una serie de tres analizadores de masas que mejoran el rendimiento y consigue una mejor definición en las relaciones masa-carga sucesivas. Con este primer analizador, Aston demostró de manera inequívoca, que la línea 22 de la relación masa-carga correspondía a un isótopo de Neón [4].

El espectro mostrado en la Figura 2, publicado en 1912 [5], es probablemente el primer espectro de masas obtenido a partir de un espectrómetro de masas. Fue obtenido a partir de un analizador de masas de Thomson (véase Figura 2) pero en lugar de mantener los campos constantes y grabar el espectro sobre una placa fotográfica, método de detección de iones de la espectroscopia de masas, Thomson midió la corriente del ión mientras variaba el campo magnético.

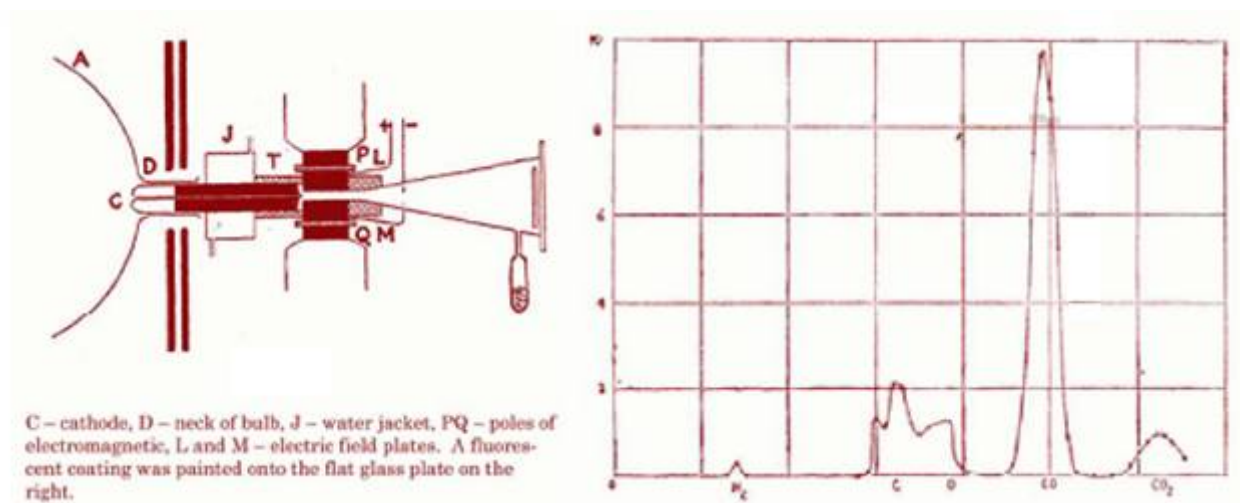


Figura 2. Analizador de masas de Thomson y espectro de masas publicado en 1912

En 1916, A. J. Dempster [6] que había sido alumno de Wien en la Universidad de Wurzburg, propone un enfoque diferente para analizar rayos positivos. Inicialmente partió del diseño de Thomson pero pronto lo abandonó por parecerle demasiado simple. Diseñó una fuente de iones que los producía con muy poca energía comparada con los iones producidos por el método de ionización de la descarga de gas. Debido a este nuevo diseño, la separación de las distintas masas se realizaba mediante la utilización de un solo campo magnético frente a los dos campos eléctrico y magnético, que se necesitaban en el aparato de Aston.

En 1920, Aston [7] [8] a partir de sus experiencias con sus analizadores de masas, publica una serie de artículos en los que muestra diversos espectros de masas y pesos atómicos de distintos elementos químicos.

Con el paso de los años se fueron implementando nuevas técnicas para la generación de iones. El efecto fotoeléctrico y la generación de rayos X, se utilizaron para determinar los potenciales de ionización de los distintos elementos, algo que no se podía determinar con el método de ionización mediante la descarga de gas. El primero en utilizar un espectrómetro de masas para investigar los potenciales de ionización fue Smith [9] en 1922 mientras trabajaba como investigador en el laboratorio de Aston. Con este aparato fue capaz de determinar el primer y segundo potencial de ionización del mercurio.

En 1929, Walker Bleakney [10] trabajando bajo la supervisión de John Tate en la Universidad de Minesota, obtuvo los potenciales de ionización del mercurio con algunas modificaciones en la generación de iones. Su nueva aportación en la fuente de iones consistía en utilizar una corriente de electrones generados mediante un filamento calentado eléctricamente y acelerados mediante una diferencia de potencial, como había hecho Smith, pero colimados mediante un campo magnético.

La figura más importante en la evolución de la espectroscopia de masas desde los primeros instrumentos utilizados en la investigación de elementos y sus isótopos hasta los últimos diseños fabricados hasta mediados de 1930 fue, probablemente Alfred Otto Carl Nier. Frente a los nuevos, grandes y caros espectrómetros de masas que últimamente estaban apareciendo, Nier se centró en crearlos pequeños, baratos y robustos y que además consumieran poca energía y fueran fáciles de construir. El instrumento de sector magnético a 60° de Nier (véase Figura 3), requería un campo magnético pequeño, electrónica sencilla e incluía los últimos avances en generación de iones. También creó un detector de fugas de helio que tenía la suficiente sensibilidad para detectar pequeñas y “dañinas” fugas.

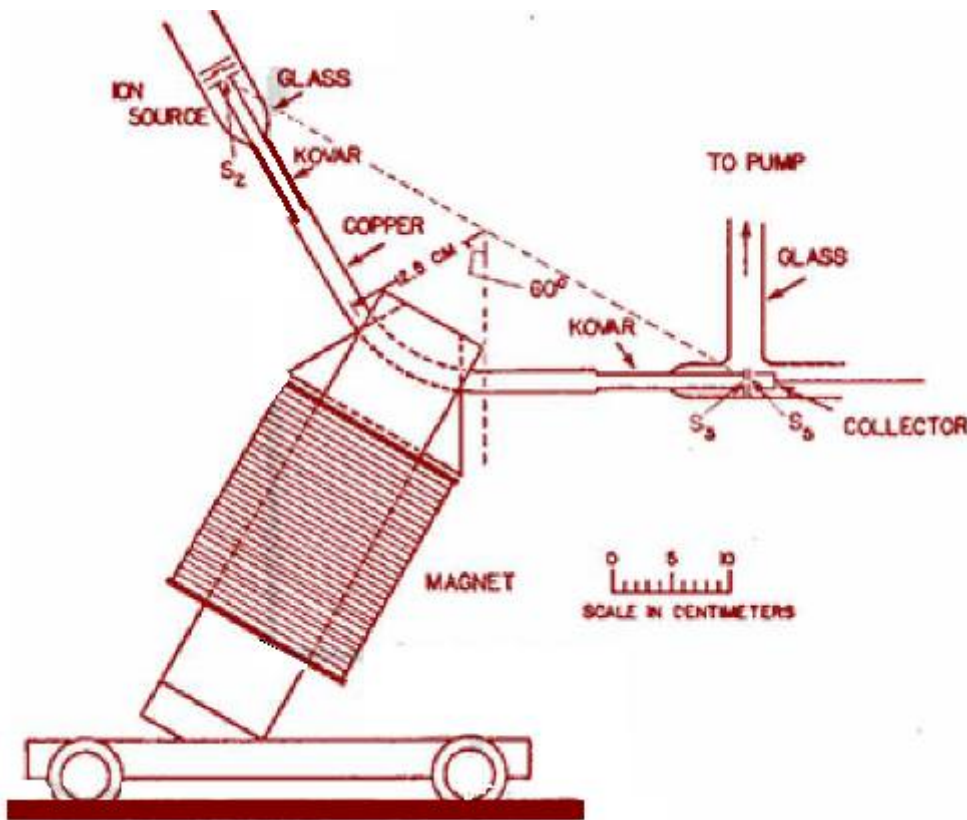


Figura 3. Espectrómetro de sector magnético a 60° de Nier

En 1940, Nier [11] publica una comparación entre el espectro del dióxido de carbono obtenido con su aparato y el obtenido mediante el espectrómetro usado en Harvard mucho más caro y complicado.

Gracias a los esfuerzos de Nier, a comienzos de los años 40, la espectroscopia de masas estaba a punto de convertirse en la herramienta fundamental de análisis para los químicos que Thomson hacía tiempo que ya había imaginado.

2.2. El analizador de gases de tipo cuadrupolar

Tras el primer intento de Thomson [12] para determinar la relación entre la carga y la masa del electrón, tuvo que pasar bastante tiempo (en la década de los años 50), antes de que un gran número y variedad de sistemas de análisis se empezaran a utilizar en la tecnología de vacío. Entre otros, se incluyen la Omegatron, la Topatron y últimamente, la espectrometría de masas de tipo cuadrupolar propuesto por Paul y Steinwedel [13] en 1953. Los primeros usos de la espectrometría de masas en aplicaciones y tecnología de vacío, se remontan, presumiblemente, al trabajo de Backus [14] en los años 1943 y 1944, que culminó registrando un analizador de vacío en la Oficina de Patentes de los Estados Unidos. Realizó estudios en los laboratorios radiológicos de la Universidad de California. Tratando de separar

los isótopos de uranio, utilizó un espectrómetro de campo de 180°, después Dempster [6] en 1918, se refirió al espectrómetro como un “analizador de vacío”. Hoy en día, es muy común referirse al espectrómetro de masas como “Analizador de gas residual”.

La experiencia adquirida en los últimos años en la medida del vacío ha servido para proponer nuevos retos en la calibración de equipos destinados a la medida del alto y ultra-alto vacío. Es en este rango de presiones, donde se sitúan los medidores de presión parcial (PPA) también conocidos como analizadores de gases residuales (RGA) o espectrómetros de masas de tipo cuadrupolar (QMS) si disponen de detección de tipo cuadrupolar.

Los analizadores de gases residuales miden la presión parcial de cada gas presente en una cámara de vacío, y algunos modelos, incluso, la presión total.

De manera sencilla, un análisis residual de los gases consiste en la determinación de los componentes moleculares presentes en un volumen sometido a vacío. Un análisis residual permite conocer, en tiempo real:

- La presión de base del sistema de vacío.
- La detección de fugas.
- Cuantificar la desorción (o fuga virtual) de las paredes interiores del volumen.
- Cuantificar la desgasificación.
- La eliminación o disminución de componentes por horneado.
- El rendimiento del sistema de bombeo.
- Determinar la presencia de contaminantes en el sistema,

En definitiva, permite caracterizar un sistema de vacío y conocer los procesos que en él tienen lugar para optimizar los resultados.

El principio operativo de los espectrómetros de masas, consiste en someter a los iones existentes en un volumen a un campo electromagnético de manera que sigan diferentes trayectorias de acuerdo a sus diferentes relaciones masa-carga (m/e). El (QMS) emplea un cuadrupolo o filtro de masas cuadrupolar, que genera un campo eléctrico variable. Desde un punto de vista práctico, el funcionamiento de un QMS consiste en: ionizar las partículas del gas, separarlas y por último detectarlas (véase Figura 4).

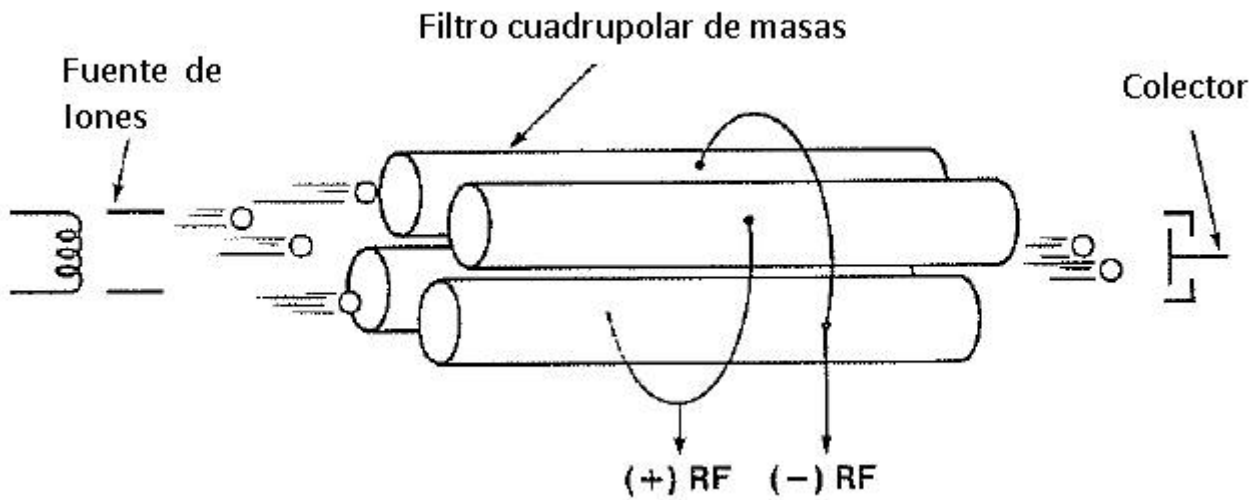


Figura 4. Esquema de funcionamiento de un QMS

Un analizador de gases de tipo cuadrupolar, consiste básicamente en una fuente que produce iones, un cuadrupolo o filtro de masas que produce variaciones en las trayectorias de los iones dependiendo de su relación carga-masa y un detector o colector que mide el número de iones (intensidad) que no han sido desviados. Estos últimos tendrán evidentemente igual relación masa-carga (m/e). Existen principalmente dos tipos de detectores, de *tipo Faraday* o "copa de Faraday" y de *tipo SEM* o "Multiplicador de Electrones Secundarios" (véase Figura 5).

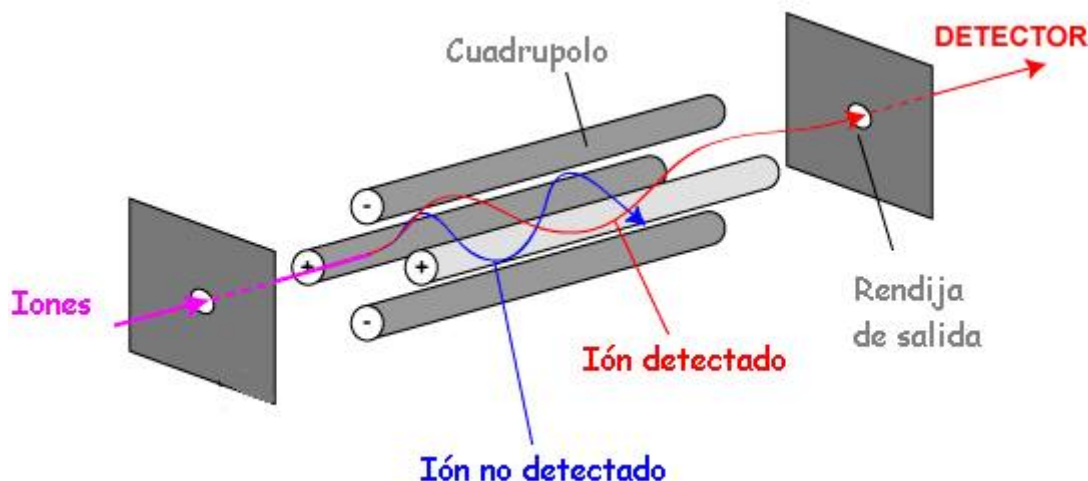


Figura 5. Esquema típico de un analizador de gases cuadrupolar

El detector de *tipo Faraday*, consiste en una caja (o copa) dentro de la cual se tiene una placa, ligeramente inclinada para evitar la reflexión de iones; al chocar con la placa, los iones toman de ésta electrones para neutralizar su carga, y midiendo la corriente electrónica

necesaria para neutralizar a todos los iones, se puede tener una idea bastante exacta del número de iones que han alcanzado la placa.

El multiplicador de electrones es esencialmente igual a los tubos fotomultiplicadores utilizados para la detección de radiación. Este tipo de detector utiliza la energía cinética de los iones que inciden sobre una placa que tiene su superficie recubierta por óxidos de tierras raras; al chocar los iones contra la placa, ésta emite una corriente de electrones que son acelerados hacia una segunda placa, de la que vuelven a arrancar electrones que son acelerados hacia una tercera placa y así sucesivamente. En principio, pueden utilizarse tantas placas como se quiera, aunque generalmente se utilizan entre 10 y 16.

3. El sistema de expansión dinámica, SED

El sistema de expansión dinámica (SED) o sistema de expansión continua, también conocido como “Orifice-Flow-Type Pressure Standards” (OFPS) (véase Figura 6) es un sistema primario de generación de presión absoluta en la región de alto y ultra alto vacío trabajando mediante el método de expansión continua. Este patrón dispone de trazabilidad directa a las unidades fundamentales del Sistema Internacional de Unidades (SI).

Consta de una cámara de acero inoxidable, un sistema de bombeo y un generador de flujo o *flow-meter*.

La cámara de calibración se encuentra dividida en dos partes unidas por medio de un orificio de conductancia conocida. El sistema trabaja en modo dinámico, pudiendo trabajar también en modo estático, pero en este caso no de manera primaria. Su funcionamiento es ampliamente conocido [15], [16]. Básicamente consiste en hacer pasar un flujo de gas desde la parte superior hasta el sistema de bombeo de manera continuada, de modo que atraviese el orificio de separación entre las dos cámaras (véase Figura 7).



Figura 6. Sistema de expansión dinámica del CEM

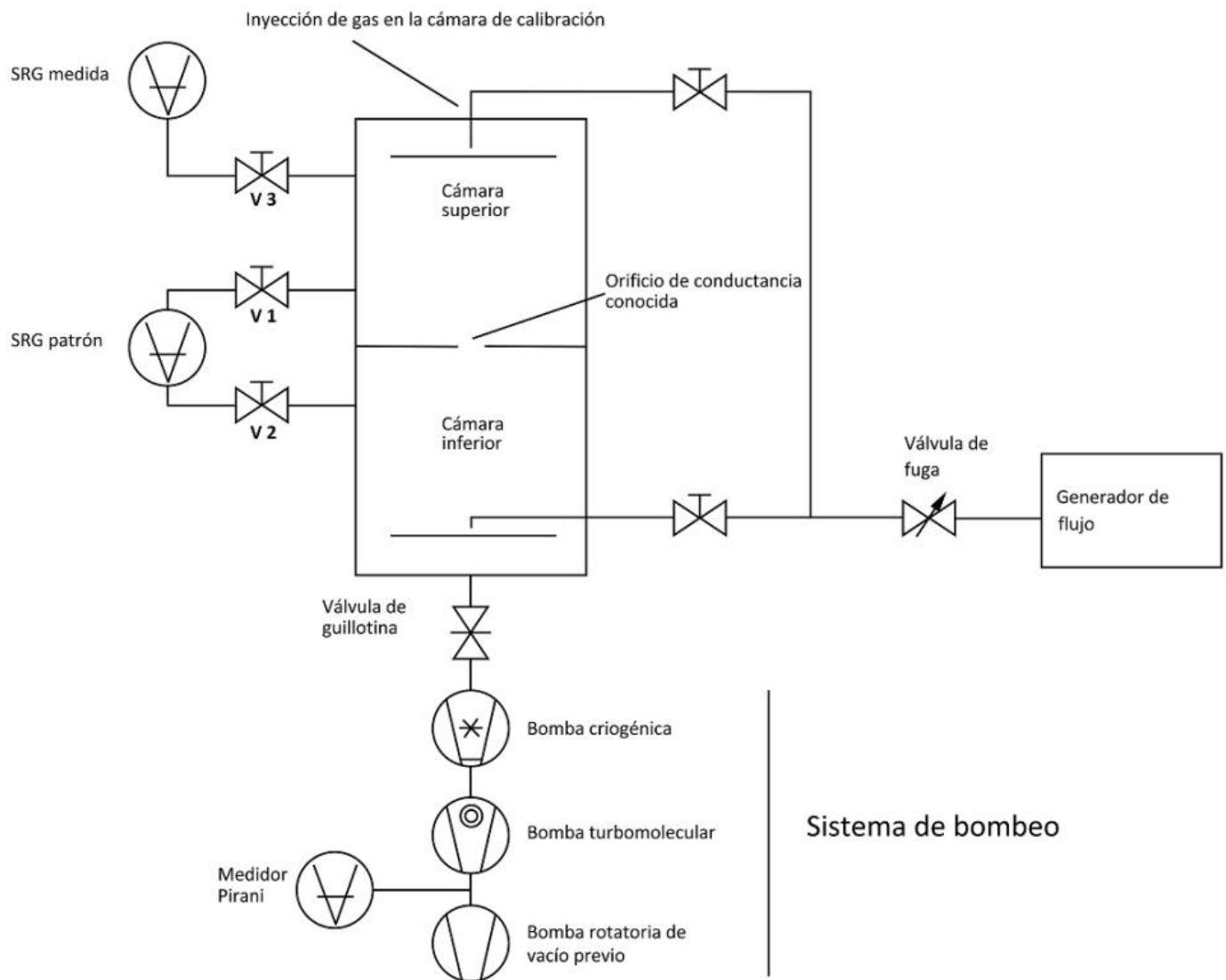


Figura 7. Esquema del sistema de expansión dinámica del CEM

A partir del flujo de gas inyectado y de la velocidad efectiva de bombeo, la presión en la cámara superior puede calcularse como:

$$p_{up} = \frac{Q}{S_{eff}} \quad (1)$$

donde p_{up} es la presión en la cámara superior, Q es el caudal de gas de entrada y S_{eff} es la velocidad efectiva de bombeo.

La velocidad efectiva de bombeo viene determinada por la conductancia del orificio y por la velocidad de bombeo de la bomba principal, normalmente de tipo turbomolecular, por tener una velocidad de bombeo muy estable. Para conseguir una buena estabilidad en la medida de la presión y reducir su incertidumbre final, la velocidad de bombeo debe ser bastante más alta que la conductancia del orificio. Según se recoge en [17] lo deseable sería tener una relación entre la velocidad de bombeo y la conductancia del orificio de al menos 100.

De igual modo, a partir del flujo de gas inyectado y de la conductancia del orificio la diferencia de presión entre la cámara superior e inferior puede expresarse como:

$$p_{up} - p_{down} = \frac{Q}{C} \quad (2)$$

donde p_{up} es la presión en la cámara superior y p_{down} es la presión en la cámara inferior; Q es el caudal de gas de entrada y C es la conductancia del orificio.

La presión en la cámara inferior puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$p_{down} = \frac{1}{R-1} \frac{Q}{C} \quad (3)$$

donde R es la relación de presiones entre cámaras

$$R = \frac{p_{up}}{p_{down}} \quad (4)$$

El factor R se mide por medio de dos medidores de viscosidad molecular o *spinning rotor gauges* (SRG). La conductancia C se determina para cada gas y Q se obtiene a partir del método de volumen variable y presión constante o mediante el de volumen constante y

presión variable. Teniendo en cuenta que la conductancia del orificio y la relación de presiones entre cámaras dependen del tipo de gas, ambos parámetros deben determinarse para cada gas utilizado.

3.1. El sistema de bombeo

La calibración de QMS implica alcanzar presiones suficientemente bajas. La presión parcial mínima detectable (MDPP) de un QMS con detector de tipo Faraday se sitúa en torno a los 10^{-9} Pa. En el caso de disponer de detector de tipo SEM la MDPP puede llegar a valores en torno a 10^{-12} Pa.

El sistema de expansión dinámica dispone de un sistema de bombeo compuesto por una bomba turbomolecular de 1900 L/s para N_2 complementada por una bomba de agua criogénica o trampa fría¹.

Como etapa primaria se dispone de una bomba rotatoria de doble etapa de 19 L/s para N_2 . Tanto la bomba turbomolecular como trampa fría disponen de un sistema de refrigeración por agua complementario. La presión final que se consigue en la cámara de vacío sin horneado es inferior a 1×10^{-8} Pa, si bien la presión de trabajo más baja que se consigue en la cámara inferior es 3×10^{-6} Pa (véase Figura 8). Esta presión está condicionada por la desgasificación presente en tubo flexible que sirve de conexión entre la cámara de calibración y el generador de flujo. Con el tiempo y con horneados sucesivos se estima que esta presión disminuya considerablemente (véase Figura 9).



Figura 8. Sistema de bombeo del SED del CEM



Figura 9. Horneado del tubo flexible

3.2 Sistema de generación de flujo o *flow-meter*

La generación de presión en el SED está asociada a un sistema de generación de flujo gaseoso o *flow-meter*. Este sistema genera flujo de gas a partir de distintos gases de referencia.

Un medidor de flujo o un sistema de generación de flujo consiste en un volumen conocido V , en cuyo interior tenemos gas a una presión p y a una temperatura T . Este volumen está conectado al sistema de vacío por medio de una válvula de fuga o de una conductancia que permite el paso de gas a una velocidad muy lenta.

La construcción del *flow-meter* se ha realizado sobre una estructura de acero; se han utilizado conexiones de ultra alto vacío y distintas válvulas todo metal horneables hasta una temperatura de 180 °C.

Dispone de tres rutas o caminos independientes por donde generar flujo de gas. Cada una de estas rutas está caracterizada por un volumen y un medidor capacitivo diferente:

La ruta 1 está compuesta por un volumen nominal de 5 L y un CDG de 100 Torr².

La ruta 2 por un CDG diferencial de 10 Torr y por un volumen variable a través de un tornillo micrométrico controlado mediante un motor paso a paso de 0,2 L.

La ruta 3 está caracterizada por un volumen nominal de 0,7 L y un CDG de 10 Torr.

Consta, además, de un sistema de bombeo compuesto de bomba rotatoria y turbomolecular de 150 L/min y de diferentes válvulas para seleccionar la configuración más adecuada para cada método y valor de flujo a utilizar. Para inyectar gas en el sistema se ha colocado un controlador de presión absoluta. Los distintos volúmenes se han protegido con una espuma de polietileno para aislamiento térmico cuyo coeficiente de conductividad térmica es de 0,034 W/mK (véase Figura 10).

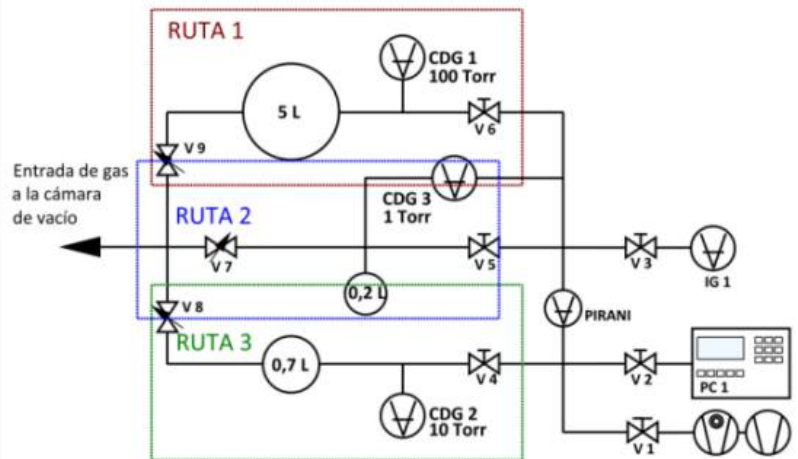


Figura 10 a y b: Sistema de generación de flujo del SED

Este sistema de generación de flujo permite la utilización de hasta tres tipos de gas de manera independiente y simultánea, así como la utilización de mezclas de gases. Para poder evaluar la homogeneidad térmica del sistema se han dispuesto sondas termométricas de platino del tipo Pt100 distribuidas en los diferentes puntos del *flow-meter*.

4. Generación de presión en el SED

Aunque el sistema puede trabajar indistintamente en la cámara superior y en la inferior, normalmente se trabaja en la superior ya que la presión generada en la cámara inferior puede presentar cierta inestabilidad en la medida de la presión debido a que el sistema de bombeo se encuentra relativamente cerca. Sin embargo, la utilización de la cámara inferior presenta una ventaja considerable: la presión que se puede alcanzar en esta cámara es más baja, en nuestro caso, del orden de dos órdenes de magnitud inferior a la generada en la cámara superior.

Tal y como se ha comentado en la sección , a partir de la conductancia del orificio de separación de ambas cámaras, C , de la relación de presión, R , y del flujo de gas inyectado, Q , se calcula la presión generada en la cámara inferior:

$$p_{\text{down}} = \frac{1}{R-1} \frac{Q}{C} \quad (5)$$

A continuación se desarrolla el cálculo de la conductancia, C , de la relación de presión, R , y del flujo de gas, Q .

4.1. Cálculo de la conductancia del sistema

La conductancia de un orificio para gases en régimen molecular, esto es, cuando su recorrido libre medio λ ; es muy superior a las dimensiones del espacio que ocupan las partículas, puede expresarse según (6).

$$C = \frac{1}{4} \pi r^2 \sqrt{8R \frac{T}{\pi m}} K_1 K_2 K_3 \quad (6)$$

donde K_1 , K_2 y K_3 son los factores de corrección debidos al propio orificio, a la cámara y al efecto del gas, de valor inferior a la unidad que tiene en cuenta la probabilidad neta de transmisión desde la cámara superior a la inferior. Los factores K_i se denominan “factores de Clausing” [18]. Su determinación puede abordarse desde dos estrategias: simulación numérica o resolución analítica de las ecuaciones teóricas. En nuestro caso se ha realizado por simulación numérica a través de simulación dinámica por el método de Monte Carlo [19].

4.2 Cálculo de la relación de presiones entre cámaras

La relación de presiones entre cámaras, para los gases de utilización habitual He, N₂ y Ar, se determina mediante la utilización de dos medidores de viscosidad molecular (SRG) caracterizados entre sí La relación de presiones responde a:

$$R_{SED} = \frac{(DCR_{up} - RD_{up})}{(DCR_{down} - RD_{down})} \frac{1}{K} \quad (7)$$

donde DCR_{up} y DCR_{down} son las tasas de desaceleración, RD_{up} y RD_{down} las indicaciones residuales de los SRG y K es el c coeficiente de caracterización entre ellos, que viene dado por (8) . Los subíndices “up” y “down” hacen referencia a la posición de la cámara en que están colocados.

$$K = \frac{DCR_{up} - RD_{up}}{DCR_{down} - RD_{down}} \quad (8)$$

4.3. Generación y medida del flujo de gas

El principio de funcionamiento de un sistema de generación de flujo consiste en un volumen conocido, V , en cuyo interior se tiene gas a una presión p y a una temperatura T . Este volumen está conectado a la cámara de calibración del SED por medio de una válvula de fuga o de una conductancia que permite el paso de gas a una velocidad muy lenta.

Aplicando la definición de flujo como la cantidad de gas que pasa por una sección de un

sistema de vacío por unidad de tiempo expresada en unidades de volumen y tiempo, y teniendo en cuenta que el volumen no varía significativamente con la temperatura, salvo por efectos de dilatación térmica, se tiene (9)

$$Q = -V \frac{\partial p}{\partial t} - p \frac{\partial V}{\partial t} - pV \left(\frac{1}{T} + 3\alpha \right) \frac{dT}{dt} \quad (9)$$

La ecuación anterior se denomina ecuación del *flow-meter*. El volumen V del generador de flujo se denomina “volumen de inyección”, y su valor depende de la configuración utilizada en cada momento en un sistema generador de flujo.

5. Desarrollo del método de calibración

La calibración de QMS con el SED se realiza en la cámara inferior por ser donde se alcanzan valores de presión más bajos. Se ha comprobado la homogeneidad de la presión mediante la utilización de tres medidores de ionización colocados en distintas posiciones. Un aspecto importante es la configuración del QMS, ya que tiene una influencia significativa en la señal medida y en su incertidumbre.

El procedimiento de calibración de espectrómetros de masas de tipo cuadrupolar QMS para gases independientes, así como para mezclas de gases, consiste en generar un flujo de gas en el *flow-meter* y calcular la presión en el SED. En función de la presión final que se quiera alcanzar, se debe seleccionar la ruta del *flow-meter* más adecuada. Una vez seleccionada la ruta, se parte de una presión inicial en el *flow-meter* de al menos 1000 Pa. De este modo se asegura estar en el rango viscoso y se elimina la dependencia del flujo de gas de la conductancia de la válvula de fuga que comunica el *flow-meter* con la cámara del SED.

El flujo de gas se calcula a partir de la ecuación (10)

$$Q_V = -V \frac{p_2 - p_1}{\Delta t} \quad (10)$$

donde previamente se ha calculado el volumen V de las distintas rutas del *flow-meter* y la presión en la cámara inferior del SED mediante (11)

$$p_{\text{down}} = \frac{1}{R-1} \frac{Q}{C} \quad (11)$$

donde R es la relación de presión entre cámaras (véase Tabla 2) y C la conductancia del orificio de separación (véase Tabla 1).

Con el fin de caracterizar varios valores de relación de masas se utilizan tres tipos diferentes de gases, en nuestro caso He, N₂ y Ar. Además, se han comparado los valores obtenidos en la calibración con gases puros con los obtenidos cuando se utilizan una mezcla de dichos gases con una composición del 33% aproximadamente de cada uno de ellos, preparada según [20]. El rango de calibración establecido fue desde 5×10^{-5} Pa a 1×10^{-3} Pa.

En el caso de mezclas de gases, el flujo de entrada se calculó utilizando (12) obtenido a partir de la ley de Dalton de las presiones parciales [21], donde $[gas]$ se refiere a la concentración de cada gas utilizada en la mezcla para la calibración del QMS.

$$Q_{gas} = -V \frac{\delta p}{\delta t} [gas] \quad (12)$$

La presión parcial de cada gas se calculó a partir de (13)

$$p_{down} = \frac{1}{R_{gas} - 1} \frac{Q_{gas}}{C_{gas}} \quad (13)$$

donde el subíndice “gas” hace referencia al parámetro C y R el gas utilizado (Tabla 1 y Tabla 2)

La Figura 11 muestra la relación de presión entre el QMS y el SED para distintos puntos de calibración. Las líneas discontinuas se corresponden con los resultados para el caso de gases puros y las líneas continuas para la mezcla de gases. Las diferencias observadas para el caso del N₂ y del Ar se consideran aceptables. No ocurre lo mismo en el caso del He, donde se observan diferencias significativas.

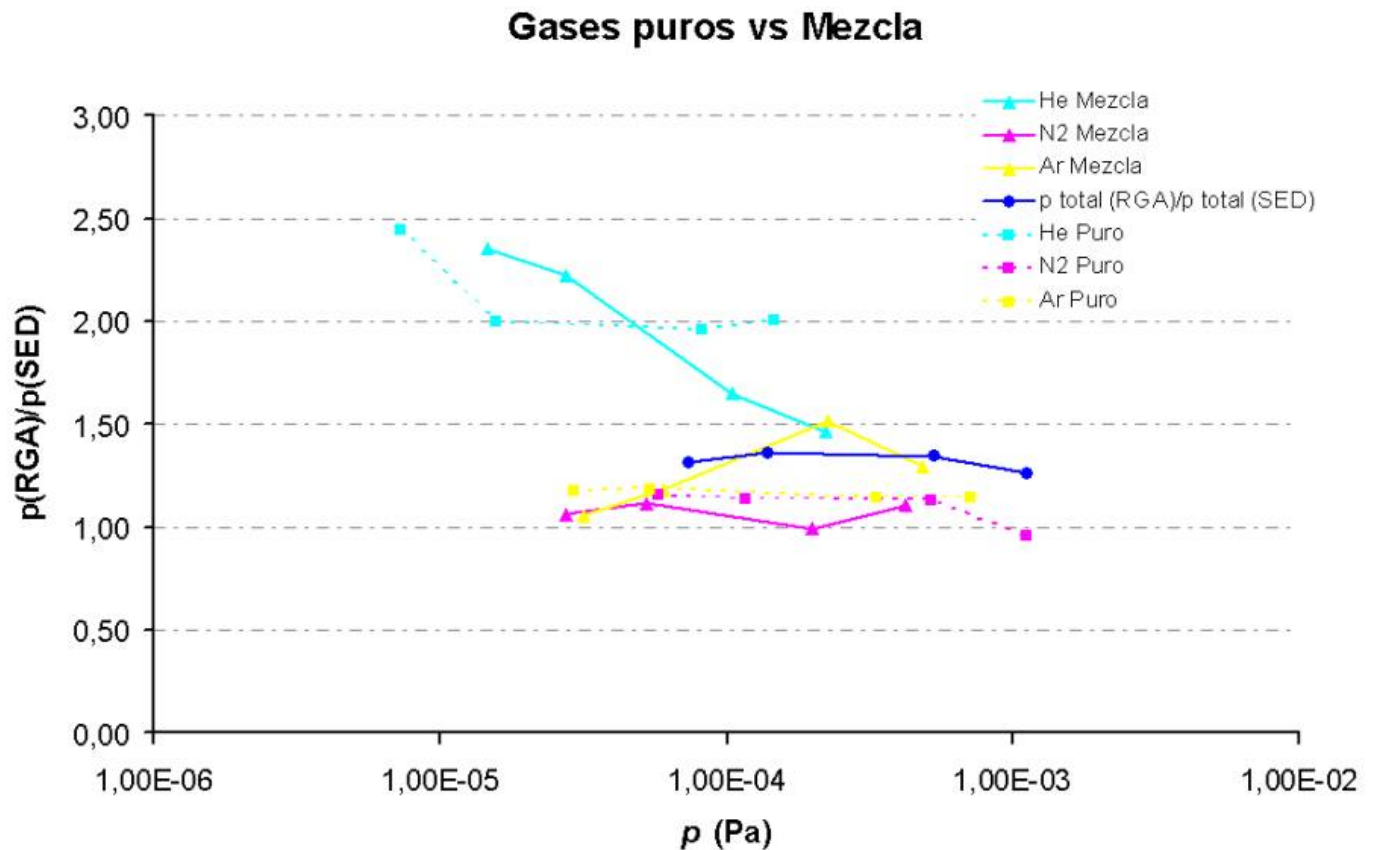


Figura 11. Comparación de la presión parcial del QMS frente a la presión total del SED para la mezcla de gases.

6. Resultados

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el cálculo de los diferentes parámetros comentados anteriormente.

6.1 Conductancia del orificio

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos al aplicar la ecuación (6) a los valores obtenidos en la medida dimensional del orificio y los factores de corrección obtenidos mediante simulación.

Gas	C (L/s)	$U(C) \text{ (L/s)}$ $k = 2$
He	24,041	0,024
N ₂	9,087 5	0,006 2
Ar	7,609 9	0,005 2

Tabla 1: Conductancia del orificio del SED del CEM

6.2 Relación de presión entre cámaras

Los resultados obtenidos para la relación de presión R expresada como función lineal de la presión en la cámara superior p_{up} (10) se muestran en la Tabla 2.

$$R = \frac{p_{up}}{p_{down}} = R_0(1 + \lambda p_{up}) \quad (14)$$

 Tabla 2.

Tabla 2. Relación de presión del SED del CEM

6.3 Volúmenes de las rutas del *flow-meter*

Para calcular el flujo de gas según (10) previamente se tiene que calcular el volumen de las distintas rutas de generación de flujo del *flow-meter*.

La determinación de los distintos volúmenes que forman el *flow-meter* se ha realizado mediante el método de expansión de gas. A partir de un volumen calibrado de un litro de capacidad nominal se realizan expansiones sucesivas para determinar el volumen total del sistema, o en su defecto de cada ruta de generación.

La Tabla 3 muestra los volúmenes de las rutas 1 y 2 del *flow-meter* del SED.

Ruta	V (L)	$U(V) (L)$ $k = 2$
1	5,120	0,030
3	0,575 0	0,009 0

Tabla 3. Volúmenes de las rutas 1 y 3 del *flow-meter* del SED del CEM

6.4 Incertidumbres sobre la presión

Teniendo en cuenta las contribuciones a la incertidumbre de la relación de presión, el flujo de entrada y la conductancia del orificio, la incertidumbre expandida en la medición de la presión en la cámara inferior es $0,04 \times p$ para $p > 5 \times 10^{-6}$ Pa.

La Tabla 4 muestra un resumen del cálculo de incertidumbres para un determinado valor de la presión en la cámara inferior.

Magnitud X_i	Estimación x_i	Unidad	Incertidumbre típica $u(x_i)$	Distribución de probabilidad	Coficiente de sensibilidad C_i	Contribución a la incertidumbre $u_i(y)$
R	82,70	Pa/Pa	0,71	Normal	$-7,0 \times 10^{-7}$	$-5,0 \times 10^{-7}$
Q	$4,239 \times 10^{-02}$	Pa L/s	$7,8 \times 10^{-4}$	Normal	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-6}$
C	9,0875	L/s	$3,1 \times 10^{-3}$	Normal	$-6,3 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-8}$
					$u(p_{\text{down}})$	$1,2 \times 10^{-6}$ Pa
					$U(p_{\text{down}})$	$2,3 \times 10^{-6}$ Pa
					$w(p_{\text{down}})$	$2,0 \times 10^{-2}$
					$W(p_{\text{down}})$	$4,1 \times 10^{-2}$

Tabla 4. Balance de incertidumbres sobre la presión en la cámara inferior para $p = 5,71 \times 10^{-5}$ Pa.

7. Análisis de resultados

Los medidores de presión parcial PPA o más concretamente, los espectrómetros de masas de tipo cuadrupolar QMS son dispositivos muy complejos cuyo rendimiento depende, en gran medida, de su diseño, de los distintos parámetros operacionales de que dispone y de sus condiciones de uso, que incluyen las especies y las presiones parciales de los distintos gases presentes en el sistema. Por este motivo es esencial conocer y cuantificar cómo la modificación de estos parámetros puede afectar a la medida y a su incertidumbre.

Algunos parámetros de funcionamiento de los espectrómetros de masas de tipo cuadrupolar QMS pueden ser ajustados por el usuario. La modificación de estos parámetros puede influir en los valores calibrados del instrumento, pudiendo necesitar, en tal caso, una recalibración. Los parámetros más comunes que pueden ser modificados por el usuario son:

Corriente de emisión de los electrones.

Energía de los electrones en el ionizador.

Y las principales propiedades sobre las que se puede influir son:

Sensibilidad.

Linealidad.

Patrón fragmentado o *cracking pattern*.

La Tabla 5 muestra las características del QMS utilizado para esta investigación.

HIDEN ANALYTICAL HALO 100					
	Nombre	Valor posible		Defecto	Unidad
Detector	Multiplier	0	2000	0	V
Filtro	Focus	-2000	0	-90	V
Cuadrupolo	Delta-m	-100	100	0	%
	Resolution	-100	100	0	%
Fuente	Cage	0	10	3	V
	Electron-energy	4	150	70	V
	Emission	20	5000	1000	mA
Otros	Mass	0,4	100	5,5	amu
	Mode-change-delay	0	2147483647	1000	ms

Tabla 5. Espectrómetro de masas de tipo cuadrupolar. HIDEN ANALYTICAL mod: HALO 100.

7.1 Corriente de emisión de los electrones

La corriente de emisión de los electrones en la fuente de iones es uno de los parámetros que puede ser modificado por el usuario. Lo normal es que la sensibilidad de un QMS, para un gas dado, sea proporcional a la corriente de emisión de los electrones. Sin embargo, la densidad de iones producidos a una presión del gas determinada, depende de dicha corriente con lo que se puede afectar a la linealidad del instrumento.

Los resultados obtenidos para el caso del nitrógeno se muestran en la Figura 12.

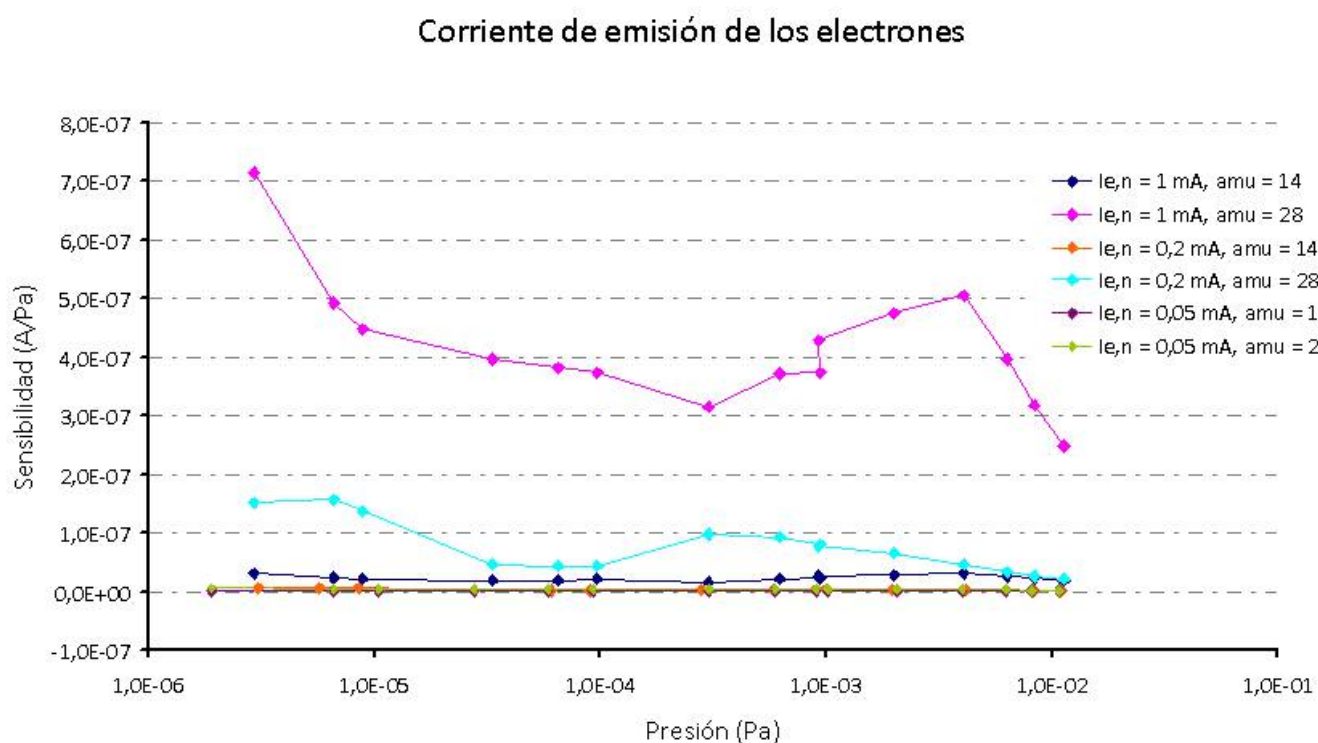
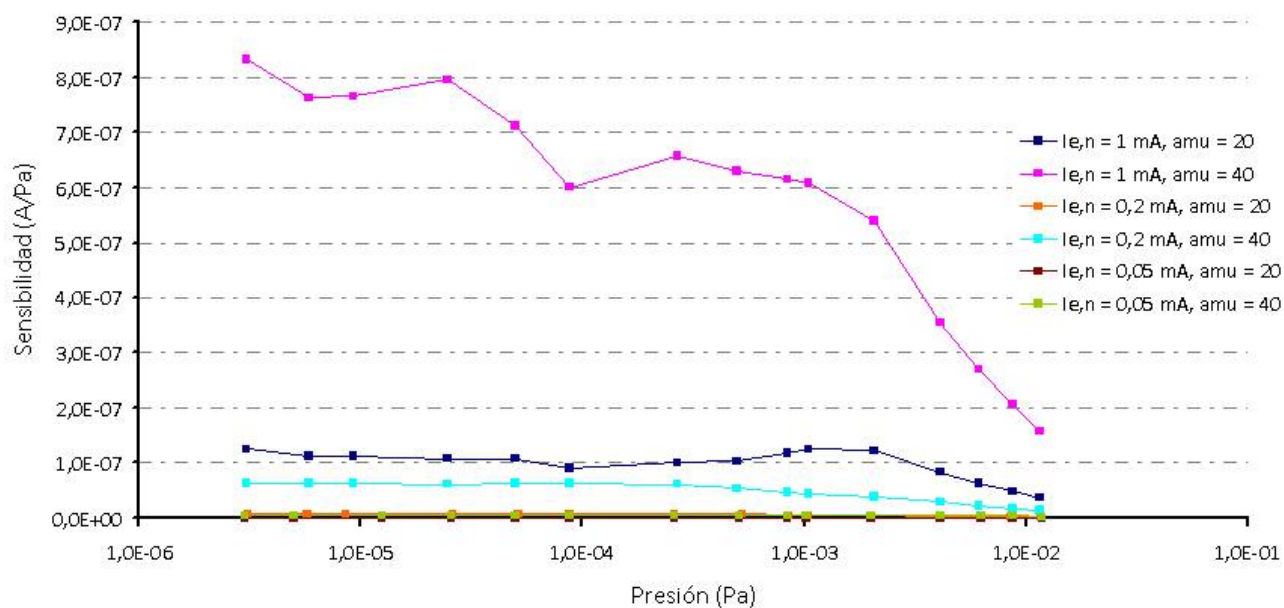


Figura 12 Sensibilidad vs presión para diferentes intensidades de emisión. Gas N_2

Los resultados obtenidos para el caso del argón se muestran en la Figura 13.

Corriente de emisión de los electrones

Figura 13 Sensibilidad vs presión para diferentes intensidades de emisión. Gas N₂

Para el caso del helio los resultados obtenidos se muestran en la Figura 14.

Corriente de emisión de los electrones

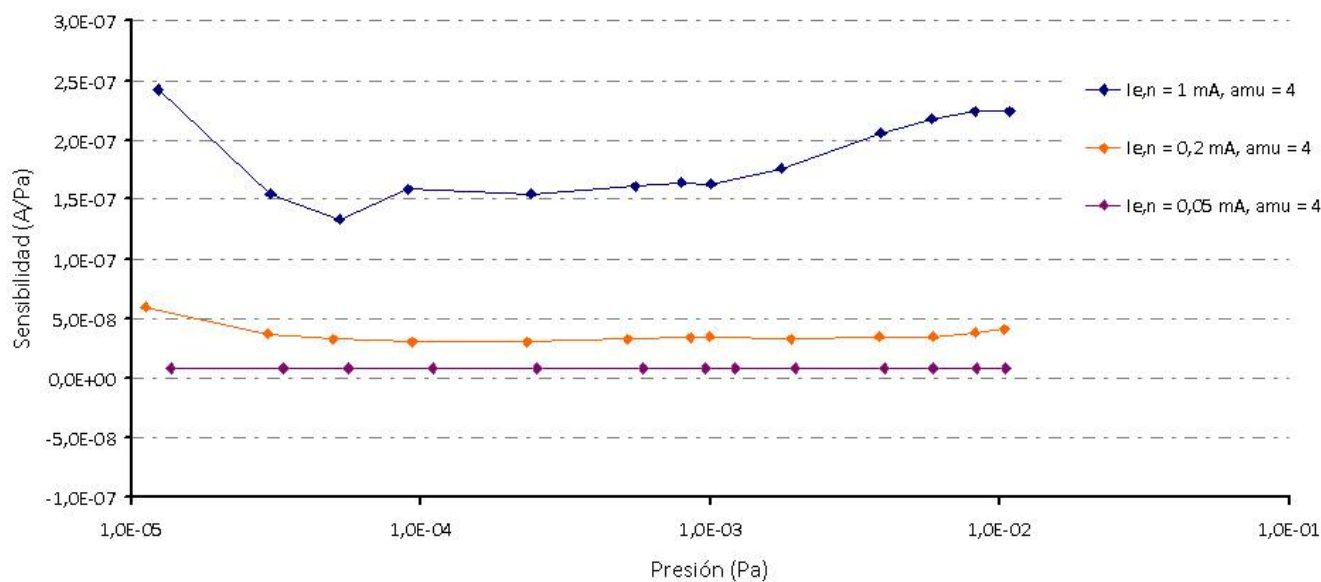


Figura 14 Sensibilidad vs presión para diferentes intensidades de emisión. Gas He

7.2 Energía de los electrones en el ionizador

La energía de los electrones en el ionizador es la energía proporcionada por el voltaje entre el cátodo y el ánodo V_c . Tiene una gran influencia sobre la probabilidad de ionización y sobre la fragmentación de patrones de las moléculas del gas.

En este caso, se ha evaluado la sensibilidad del QMS como función de V_c para el pico principal del espectro (véase Tabla 6):

Tabla 6. Masas m/e nominales de los picos principales y fragmentados de diferentes gases

Los resultados obtenidos para el caso del nitrógeno se muestran en la Figura 15.

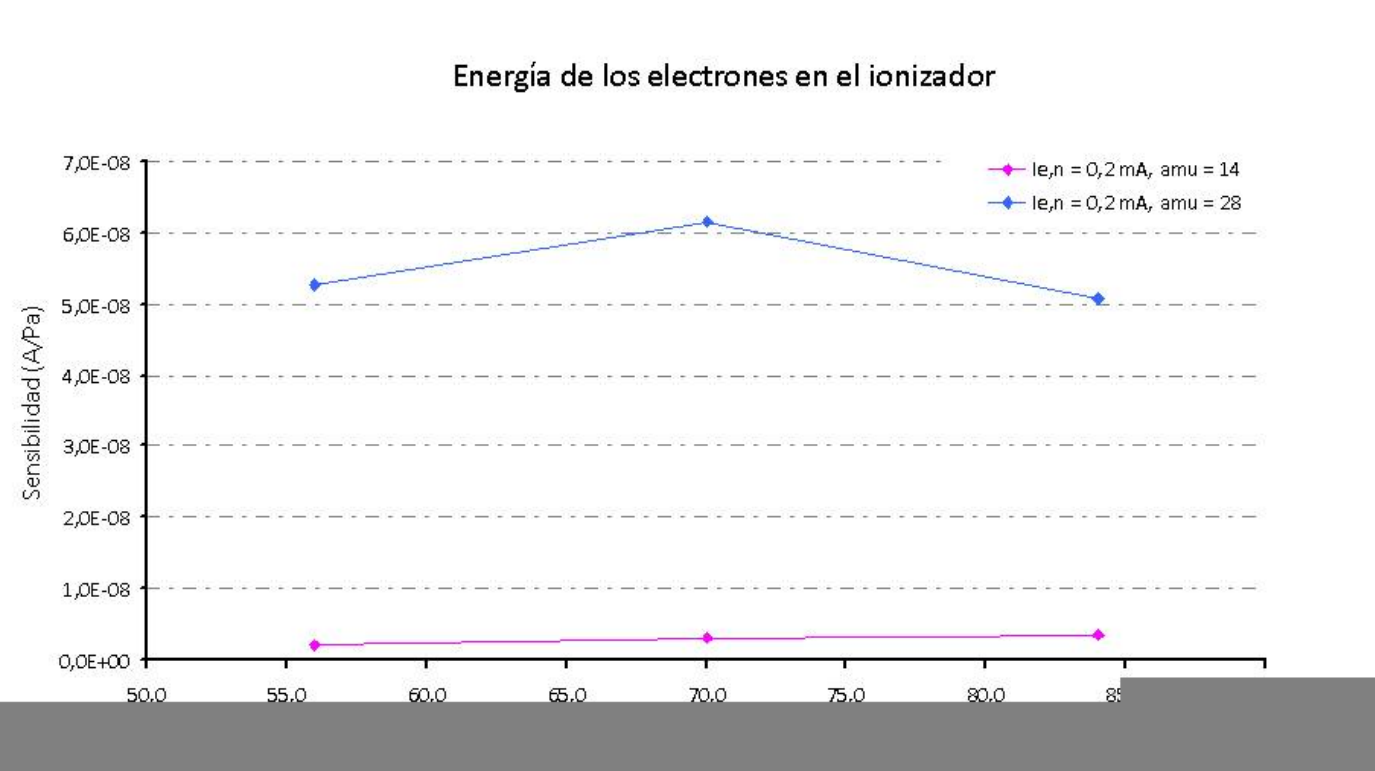


Figura 15 Sensibilidad vs presión para diferentes intensidades de emisión. Gas N_2

Los resultados obtenidos para el caso del Argón se muestran en la Figura 16.

Energía de los electrones en el ionizador

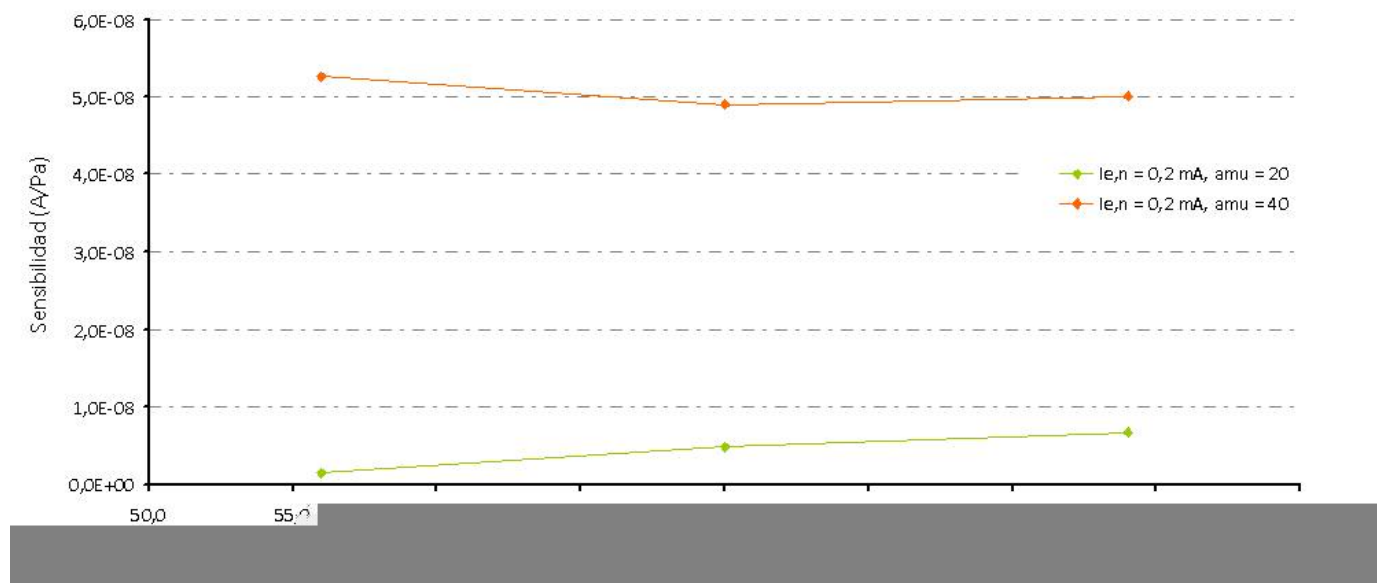


Figura 16 Sensibilidad vs presión para diferentes intensidades de emisión. Gas Ar

8. Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que la cámara inferior del sistema de expansión dinámica del CEM es válida para la calibración de espectrómetros con filtro de masas cuadrupolar siempre que la distribución de la presión sea lo suficientemente homogénea.

En el caso de gases puros, los resultados indican que es posible calibrar QMS utilizando como patrón el SED del CEM. No obstante, las diferencias observadas en el caso de las mezclas de gases no permiten validar completamente el método de calibración utilizando mezclas de gases, por lo que sería aconsejable realizar más calibraciones.

Asimismo, se considera necesario realizar más mediciones con espectrómetros de masas de diferentes fabricantes, con el fin de cuantificar la influencia de los distintos parámetros operacionales de un QMS sobre su sensibilidad para diferentes gases y de las condiciones del entorno, y avanzar en la creación de un método válido de calibración.

9. Agradecimientos

Estos trabajos de investigación están incluidos en proyectos de investigación conjunta del EMRP siendo financiados por los países participantes dentro de EURAMET y por la Unión Europea.

REFERENCIAS

- [1] EMRP IND12. "Vacuum metrology for production environments" <http://www.ptb.de/emrp/ind12-home.html> (<http://www.ptb.de/emrp/ind12-home.html>)
- [2] J. J. Thomson. A new method of chemical analysis. *Chemical News and Journal of Industrial Science*, 103:265{8, 1911.
- [3] F. W. Aston. Neón. Technical report, *Nature* 104, 334, 1919.
- [4] F. W. Aston. Constitution of atmospheric neon. *Philosophical Magazine*, 39:449-55, 1920.
- [5] J. J. Thomson. Further experiments on positive rays. *Philosophical Magazine* (1798-1977), 24:209{53, 1912.
- [6] A. J. Dempster. A new method of positive ray analysis. *Physical Review*, 11:316-324, 1918.
- [7] F. W. Aston. Mass spectra and the atomic weights of the elements. *Univ. Sci. Progress*, 15:212{22, 1920.
- [8] F. W. Aston. The mass-spectra of chemical elements. *Philosophical Magazine*, 39:611 25, 1920.
- [9] H. D. Smyth. A new method for studying ionising potentials. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 102:283{93, 1922.
- [10] W. Bleakney. A new method of positive-ray analysis and its application to the measurement of ionization potentials in mercury vapour. *Physical Review*.
- [11] A. O. Nier. A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements. *Review of Scientific Instruments*.
- [12] J. J. Thomson. *Rays of Positive Electricity and Their Application to Chemical Analysis*. Longmans, Green and Co. Ltd., London, 1913.
- [13] W. Paul and H. Steinwedel. A new method of chemical analysis. *Z. Naturforsch, Teil A*(8):448, 1953.
- [14] J. G. Backus. Vacuum analyzer, 1950. US Patent 2.499.288.
- [15] K. F. Poulter. The calibration of vacuum gauges. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 10(2):112, 1977.
- [16] UG.N. Peggs. The dynamic technique for the calibration of vacuum gauges. Technical report, NPL Report MOM, 6, 1973.
- [17] A. Calcatelli and G. Rumiano. Characteristics and limits of a dynamic expansion system. *Journal of Vacuum Science and Technology A*3(3), pages 1750{1754.
- [18] P. Clausing. *Ann Physik* 1932;12:961 (republished in *J Vac Sci Technol* 1971;8:636.
- [19] P. Szewmin and M. Niewinski. "Analysis of the gas flow in calibration chamber of the vacuum primary standard developed by CEM". Technical Report n° IMiO/501/146/1 (2001).
- [20] ISO 6142:2001 "Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method.
- [21] J. Dalton. "A new system of chemical philosophy" Part I. Manchester, 1808.

1 trabaja por condensación atrapando gases en superficies progresivamente frías

2 El Torr se definió exactamente como 101325/760 Pa. En la edición del 2006 del SI, el Torr desapareció. Aunque su uso es todavía frecuente en medidas de baja presión, el Pascal es la unidad de presión recomendada.

PUNTUACIÓN DEL USUARIO 0 (0 votos)



 **ARTÍCULOS** ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/CATEGORY/NUMERO-6/ARTICULOS-NUMERO-6/](https://www.e-medida.es/category/numero-6/articulos-numero-6/))

NÚMERO 6 ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/CATEGORY/NUMERO-6/](https://www.e-medida.es/category/numero-6/))

f (...  (...)  Share (htt..

 0

(<https://www.e-medida.es/numero-6/precaucion-en-el-uso-de-baterias-en-casos-especiales/>)

Precaución en el uso de baterías en casos especiales

← PREVIOUS ARTICLE ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/NUMERO-6/PRECAUCION-EN-EL-USO-DE-BATERIAS-EN-CASOS-ESPECIALES/](https://www.e-medida.es/numero-6/precaucion-en-el-uso-de-baterias-en-casos-especiales/))

(<https://www.e-medida.es/numero-6/disenio-de-una-campana-de-inspeccion-de-fabricas-y-plantas-de-embalaje-de-productos/>)

Diseño de una campaña de inspección de fábricas y plantas de envasado de productos

NEXT ARTICLE → ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/NUMERO-6/DISENO-DE-UNA-CAMPANA-DE-INSPECCION-DE-FABRICAS-Y-PLANTAS-DE-ENVASADO-DE-PRODUCTOS/](https://www.e-medida.es/numero-6/disenio-de-una-campana-de-inspeccion-de-fabricas-y-plantas-de-embalaje-de-productos/))

MORE IN ARTÍCULOS ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/CATEGORY/NUMERO-6/ARTICULOS-NUMERO-6/](https://www.e-medida.es/category/numero-6/articulos-numero-6/))



ARTÍCULOS ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/CATEGORY/NUMERO-6/ARTICULOS-NUMERO-6/](https://www.e-medida.es/category/numero-6/articulos-numero-6/))

(<https://www.e-medida.es/numero-6/control-metrologico-de-equipos-gnss-global-navigation-satellite-system/>)

Control metrológico de equipos GNSS (Global Navigation Satellite System) (<https://www.e-medida.es/numero-6/control-metrologico-de-equipos-gnss-global-navigation-satellite-system/>)

By CEM ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/AUTHOR/USER/](https://www.e-medida.es/author/user/)) © junio 2014



ARTÍCULOS ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/CATEGORY/NUMERO-6/ARTICULOS-NUMERO-6/](https://www.e-medida.es/category/numero-6/articulos-numero-6/))

(<https://www.e-medida.es/numero-6/disenio-de-una-campana-de-inspeccion-de-fabricas-y-plantas-de-ensado-de-productos/>)

Diseño de una campaña de inspección de fábricas y plantas de envasado de productos (<https://www.e-medida.es/numero-6/disenio-de-una-campana-de-inspeccion-de-fabricas-y-plantas-de-ensado-de-productos/>)

By CEM ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/AUTHOR/USER/](https://www.e-medida.es/author/user/)) © junio 2014

ARTÍCULOS ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/CATEGORY/NUMERO-6/ARTICULOS-NUMERO-6/](https://www.e-medida.es/category/numero-6/articulos-numero-6/))

(<https://www.e-medida.es/numero-6/precaucion-en-el-uso-de-baterias-en-casos-especiales/>)

Precaución en el uso de baterías en casos especiales (<https://www.e-medida.es/numero-6/precaucion-en-el-uso-de-baterias-en-casos-especiales/>)

By **CEM** ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/AUTHOR/USER/](https://www.e-medida.es/author/user/)) ⓘ junio 2014

View all Artículos → (<https://www.e-medida.es/category/numero-6/articulos-numero-6/>)

YOU MAY ALSO LIKE

(<https://www.e-medida.es/numero-6/editorial-6/>)

EDITORIAL ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/CATEGORY/NUMERO-6/EDITORIAL-NUMERO-6/](https://www.e-medida.es/category/numero-6/editorial-numero-6/))

Editorial (<https://www.e-medida.es/numero-6/editorial-6/>)

By **CEM** ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/AUTHOR/USER/](https://www.e-medida.es/author/user/))

ⓘ junio 2014

(<https://www.e-medida.es/numero-6/antonio-espinosa-de-los-monteros-consejero-delegado-de-iberdrola-distribucion-electrica-s-a/>)

Antonio Espinosa de los Monteros, Consejero Delegado de Iberdrola Distribución Eléctrica S.A. (<https://www.e-medida.es/numero-6/antonio-espinosa-de-los-monteros-consejero-delegado-de-iberdrola-distribucion-electrica-s-a/>)

By **CEM** ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/AUTHOR/USER/](https://www.e-medida.es/author/user/))

🕒 junio 2014

(<https://www.e-medida.es/numero-6/la-metrologia-postal-de-campomanes/>)
 La Metrología postal de Campomanes (<https://www.e-medida.es/numero-6/la-metrologia-postal-de-campomanes/>)
 metrologia-
 postal-de-
 campomanes/)

(<https://www.e-medida.es/numero-6/termometria-de-contacto-tipos-de-termometros-origen-uso-principales-ventajas-e-inconvenientes/>)
 Termometría de contacto: Tipos de termómetros. Origen, uso, principales ventajas e inconvenientes (<https://www.e-medida.es/numero-6/termometria-de-contacto-tipos-de-termometros-origen-uso-principales-ventajas-e-inconvenientes/>)
 origen-
 uso-
 principales-
 ventajas-
 e-
 inconvenientes/)

(<https://www.e-medida.es/numero-6/la-cantidad-de-luz-que-emiten-las-lamparas-se-mide-en-lumenes/>)
 ...la cantidad de luz que emiten las lámparas se mide en lúmenes? (<https://www.e-medida.es/numero-6/la-cantidad-de-luz-que-emiten-las-lamparas-se-mide-en-lumenes/>)
 cantidad-
 de-luz-
 que-
 emiten-
 las-

lamparas-
se-mide-
en-
lumenes/)

COMENTARIOS

DEJA UN COMENTARIO

Lo siento, debes estar conectado (https://www.e-medida.es/wp-login.php?redirect_to=https%3A%2F%2Fwww.e-medida.es%2Fnumero-6%2Fcalibracion-de-medidores-de-presion-parcial-mediante-un-sistema-de-expansion-dinamica%2F) para publicar un comentario.

Social connect:



Login with facebook (<https://www.e-medida.es/wp-login.php?>

[apsl_login_id=facebook_login&state=cmVkaXJlY3RfdG89aHR0cHMIM0EIMkYIMkZ3d3cuZS1tZWRpZGEuZXI](https://www.e-medida.es/wp-login.php?apsl_login_id=facebook_login&state=cmVkaXJlY3RfdG89aHR0cHMIM0EIMkYIMkZ3d3cuZS1tZWRpZGEuZXI)



(<https://www.e-medida.es>)

INICIO ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES](https://www.e-medida.es)) **AVISO LEGAL ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/AVISO-LEGAL/](https://www.e-medida.es/aviso-legal/))**

¿QUIÉNES SOMOS? ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/QUIENES-SOMOS/](https://www.e-medida.es/quienes-somos/))

CONTACTO ([HTTPS://WWW.E-MEDIDA.ES/CONTACTO/](https://www.e-medida.es/contacto/))

 (<https://twitter.com/cemgob?lang=es>)



(<https://www.youtube.com/channel/UC-imVoH9w-eWVe4TYIRO-WQ>)

Centro Español de Metrología © 2018