

USO DEL PUNTO TRIPLE DEL SUCCINONITRILO (SCN) PARA CALIBRAR TERMÓMETROS DE RESISTENCIA ENTRE -40°C y 120°C

USE OF THE SUCCINONITRILE (SCN) TRIPLE POINT FOR THE CALIBRATION OF RESISTANCE THERMOMETERS BETWEEN -40°C AND 120°C

P. Giorgio, M. Tischler

Instituto Nacional de Tecnología Industrial ((INTI) - Av. Gral. Paz 5445 - CC 157 - B1650 - San Martín, Bs.As.
Argentina

e-mail: patg@inti.gov.ar - moises@inti.gov.ar

Para muchas aplicaciones industriales (industria alimenticia y farmacéutica) así como laboratorios de metrología, de análisis, etc. es importante calibrar termómetros de resistencia de platino entre -40°C y 120°C con una incertidumbre de $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Los termómetros de resistencia industriales (TRIs), mayoritariamente de 100Ω en 0°C (Pt100s), están caracterizados por polinomios con cuatro coeficientes (por ejemplo Norma IEC 751) a determinar a partir de la medición de la resistencia en por lo menos cuatro temperaturas bien conocidas. Para ello es práctico contar con cuatro puntos fijos termométricos. Los típicamente usados en termometría son el punto triple de mercurio ($-38,8344^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁾), el punto del hielo (0°C ⁽¹⁾), el punto de fusión de Ga ($29,7646^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁾) y el punto de solidificación del Indio ($156,5985^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁾). En este trabajo se investiga la posibilidad de usar un punto fijo alternativo, de menor temperatura, en lugar del In: el punto triple del Succinonitrilo ($58,065^{\circ}\text{C}$ ⁽³⁾) extrapolando el resultado hasta 120°C . Se evita entonces exponer el termómetro a temperaturas superiores a las normales de trabajo, lo que mejora su estabilidad.

La investigación consistió en calibrar cuatro Pt100s en los puntos fijos de Sn ($231,928^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁾), In, SCN, Ga, Hielo y Hg, a los efectos de poder estudiar la exactitud de la extrapolación.

Se concluye que la extrapolación no excluye la posibilidad de medir temperaturas hasta 120°C con una incertidumbre de $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

Palabras claves: Succinonitrilo, extrapolación, calibración, Pt100, IEC 751.

For many industrial applications (food and pharmaceutical industry) and metrological laboratories, analysis, etc. it is important to calibrate platinum resistance thermometers between -40°C and 120°C with $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ uncertainty. Industrial resistance thermometers (IRTs), mostly of 100Ω at 0°C (Pt100s), are characterized with a four coefficient polynomial (for example IEC 751 Norm) that is determined from the measurement of the resistance in at least four well known temperatures. For that it is practical to rely on four thermometric fixed points. The Mercury triple point ($-38,8344^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁾), the ice point (0°C ⁽¹⁾), the Gallium melting point ($29,7646^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁾) and the Indium freezing point ($156,5985^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁾) are typically used in thermometry. In this work the possibility of using an alternative fixed point of less temperature instead of indium: the succinonitrile triple point ($58,065^{\circ}\text{C}$ ⁽³⁾) and then extrapolating the result to 120°C is investigated. This way, thermometer exposition to greater than the maximum working temperature is avoided and that improves its stability.

The investigation consisted in the calibration of four Pt100s at the Sn ($231,928^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁾), In, SCN, Ga, ice and Hg fixed points to study the extrapolation accuracy.

It is concluded that the extrapolation does not exclude the possibility of measuring temperatures up to 120°C with $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ uncertainty.

Key Words: Succinonitrile, extrapolation, calibration, Pt100, IEC 751.

I. INTRODUCCIÓN

La medición precisa de temperatura para controlar procesos industriales se realiza la mayoría de las veces empleando termómetros de platino conocidos como Pt100s. A partir de la medición de la resistencia eléctrica del alambre de Pt que constituye el sensor puede calcularse la temperatura a la que se haya expuesto. La propiedad subyacente es que la resistencia es función de la temperatura. Por razones económicas el sensor de las TRIs no se fabrica con platino de la más alta pureza. Si así fuera, deberían emplearse técnicas constructivas y materiales de soporte especiales para evitar la contaminación del Pt en un plazo corto y la variación de la resistencia del

sensor por tensiones producidas durante los ciclos térmicos, con el consiguiente aumento del costo del termómetro. El estado actual de la técnica de fabricación de Pt100s, basado en métodos y materiales económicamente aceptables en el mercado internacional y que garantizan una pureza inicial que se mantiene aceptablemente estable durante el uso del termómetro, lleva a normas industriales que especifican las características que deben cumplir tales termómetros. La función de las normas industriales es facilitar el desarrollo industrial, la competitividad, la compatibilidad, el intercambio de partes y componentes, etc. En general, hay varias

instituciones muy respetadas internacionalmente (por ej. International Electrotechnical Commission (IEC), American Society for Testing and Materials (ASTM)) cuyos comités técnicos diseñan las normas, y que los organismos de normalización de cada país suelen aceptar como propias, con mínimas modificaciones. Actualmente las normas referidas a termómetros Pt100, especifican la relación resistencia eléctrica-temperatura que se debe verificar dentro de ciertos límites de tolerancia. Por ejemplo la Norma IEC 751⁽²⁾ establece:

para temperaturas t entre -200°C y 0°C :

$$R(t) = R(0^{\circ}\text{C}) (1 + A t + B t^2 + C (t-100) t^3) \quad (1)$$

y para temperaturas entre 0°C y 850°C :

$$R(t) = R(0^{\circ}\text{C}) (1 + A t + B t^2) \quad (2)$$

donde

$R(t)$ es la resistencia eléctrica en Ω del sensor de Pt a la temperatura t en $^{\circ}\text{C}$

$$A = 3,9083 \cdot 10^{-3} \cdot 1/^{\circ}\text{C}$$

$$B = -5,775 \cdot 10^{-7} \cdot 1/^{\circ}\text{C}^2$$

$$C = -4,183 \cdot 10^{-12} \cdot 1/^{\circ}\text{C}^4$$

(1) y (2) se conocen como ecuaciones de Callendar-Van Dusen.

Los límites de tolerancia son bandas dentro de las cuales una Pt100 aceptable (compromiso entre las necesidades actuales de la industria y el costo de fabricación) puede diferir de las ecuaciones especificadas. Por ejemplo, para la clase A de la norma citada los valores de tolerancia en la resistencia del termómetro van desde $0,15^{\circ}\text{C}$ en 0°C a $0,5^{\circ}\text{C}$ en -200°C , y a $1,5^{\circ}\text{C}$ en 650°C y para la clase B desde $0,3^{\circ}\text{C}$ en 0°C a $1,3^{\circ}\text{C}$ en -200°C , y a $4,75^{\circ}\text{C}$ en 850°C . Para muchas aplicaciones industriales que no requieren mejores exactitudes de medición, un certificado del fabricante asegurando que el termómetro cumple la norma es suficiente para utilizarlo directamente. En muchos otros casos, si se requieren exactitudes mejores que las tolerancias de la norma, es necesario calibrar cada Pt100 individualmente, determinando nuevos valores para las constantes $R(0^{\circ}\text{C})$, A , B y C .

El punto fijo de SCN es un punto de referencia secundario, a diferencia de los otros puntos fijos utilizados en este trabajo que son puntos definitorios de la escala internacional de temperatura ITS-90⁽¹⁾. Contiene aproximadamente 60 g de la sustancia orgánica cuya fórmula química es $\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$. En las referencias ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾ y ⁽⁶⁾ pueden consultarse propiedades físicas, químicas, así como también gráficos típicos de temperatura en función del tiempo durante la realización del punto triple, denominados plateaus en el ámbito de la termometría. En la figura 1 puede verse un esquema de este punto fijo.

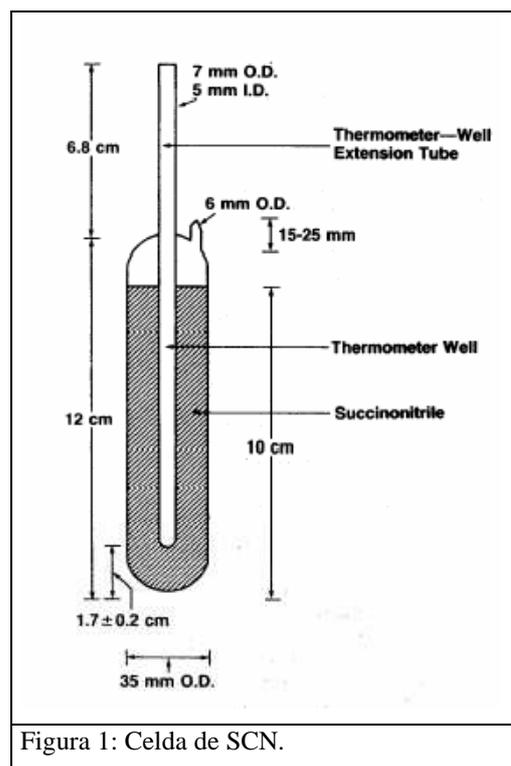


Figura 1: Celda de SCN.

Los otros puntos fijos utilizados en este trabajo, son recipientes de geometría cilíndrica con diámetros típicos de 5cm y alturas típicas de 20cm, que contienen una masa del orden del kilogramo de material de alta pureza ($\sim 99,9999\%$ de pureza). Durante una transición de fase (fusión o solidificación) mantienen su temperatura fija en un valor conocido con incertidumbres del orden de $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$. Poseen un tubo reentrante en el que se introduce el termómetro a calibrar de manera que alcance el equilibrio térmico con la masa de sustancia que experimenta la transición de fase. Estos puntos fijos se colocan en hornos o baños cuya temperatura puede ser controlada con una precisión del orden de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, de manera de producir el plateau durante el cual se realiza la calibración. En la figura 2 puede verse un esquema de un punto de Sn y en la tabla 1 algunas características de los puntos fijos utilizados en este trabajo.

Para estudiar la exactitud de la extrapolación se emplearon 4 Pt100s, marca Merz Messführlertechnik GmbH, modelo MPMI 1004/500, de 1/10 DIN B de tolerancia. La resistencia eléctrica de las Pt100s fue medida empleando un puente comparador de resistencias comercial ASL F18, que permite determinar la relación de resistencia con respecto a un resistor patrón, con incertidumbres de $\pm 0,2$ ppm. El valor del resistor patrón (en este caso de 100Ω) es conocido con una incertidumbre de ± 1 ppm trazable a los patrones de resistencia mantenidos en el INTI. Sumergido en un baño de temperatura controlada en $(23 \pm 0,005)^{\circ}\text{C}$, la estabilidad del resistor patrón durante las mediciones es mucho mejor que 1ppm debido a su bajo coeficiente de variación con la temperatura.

Sustancia y transición de fase	Temperatura ITS-90 en °C	Incertidumbre de realización en mK
Hg, punto triple, fusión	-38,8344	0,7
H ₂ O, punto triple, fusión	0,01	0,4
Ga, 1 bar, fusión	29,7646	0,7
Succinonitrilo, punto triple, solidificación	58,065	2
In, 1 bar, solidificación	156,5985	1,8
Sn, 1 bar, solidificación	231,928	2,3

Tabla 1: En la columna 1 se indica la sustancia que conforma el punto fijo y el tipo de transición de fase que se usa para definir la escala. En el caso de los puntos triples se indica si el punto fijo se realiza durante la fusión o la solidificación. Si no son puntos triples se indica la presión a la que ocurre el cambio de fase. En la columna 3 se indican las incertidumbres de realización que se alcanzan en el INTI, con un nivel de confianza del orden del 95%.

II. TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO.

Antes de comenzar la calibración se realizó un recocido de los termómetros con el objeto de estabilizar el valor de $R(0^\circ\text{C})$ y estudiar la estabilidad de corto plazo de las PT100s. La resistencia del alambre de Pt que constituye el sensor puede variar por tensiones producidas durante los ciclos térmicos o por pequeños golpes o vibraciones y por migración de impurezas. Para eliminar tensiones se colocaron las PT100s en un horno de recocido a 230°C durante sucesivos intervalos de tiempo, luego de cada uno de los cuales se permitía que se enfriaran al ambiente y se medía el $R(0^\circ\text{C})$. En la figura 3 se muestran las variaciones de la resistencia en 0°C en función de las horas de exposición a 230°C para las cuatro PT100s. Luego de 200 horas a 230°C se consideró que no era posible disminuir aún más las variaciones de $R(0^\circ\text{C})$ y se comenzó la calibración.

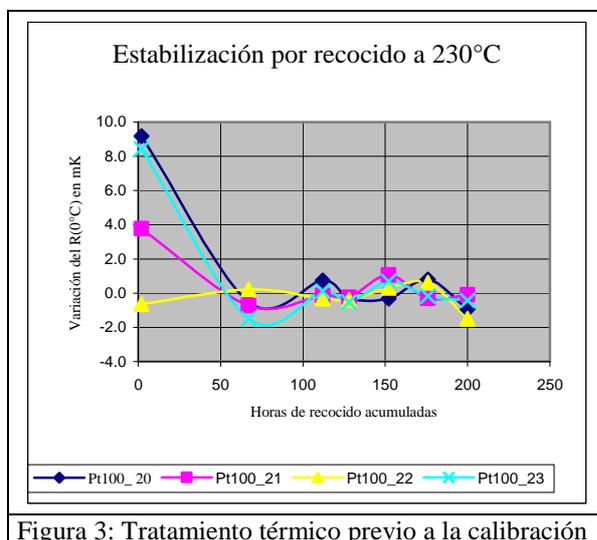
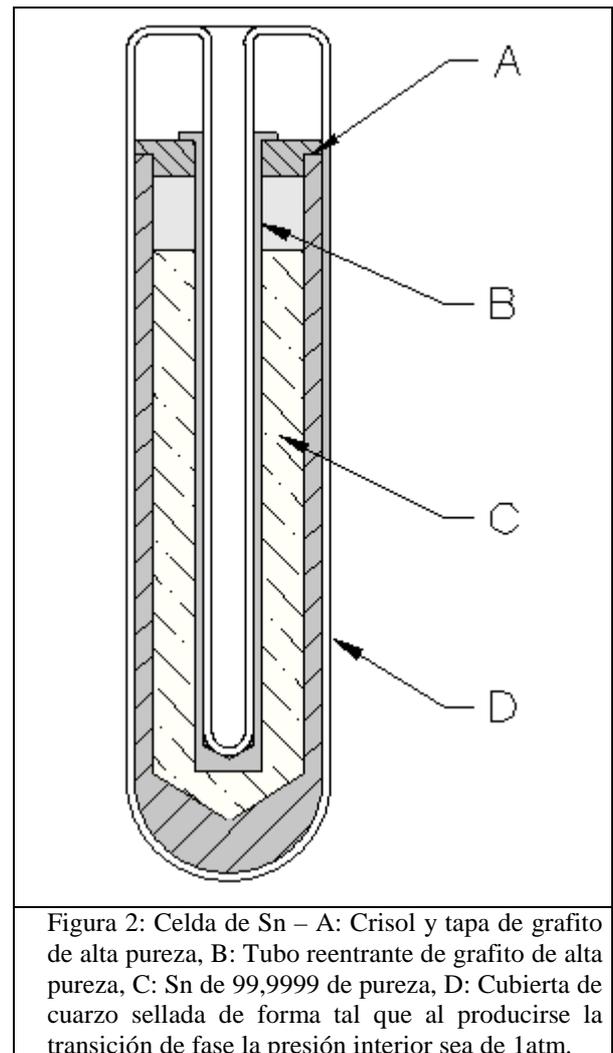


Figura 3: Tratamiento térmico previo a la calibración

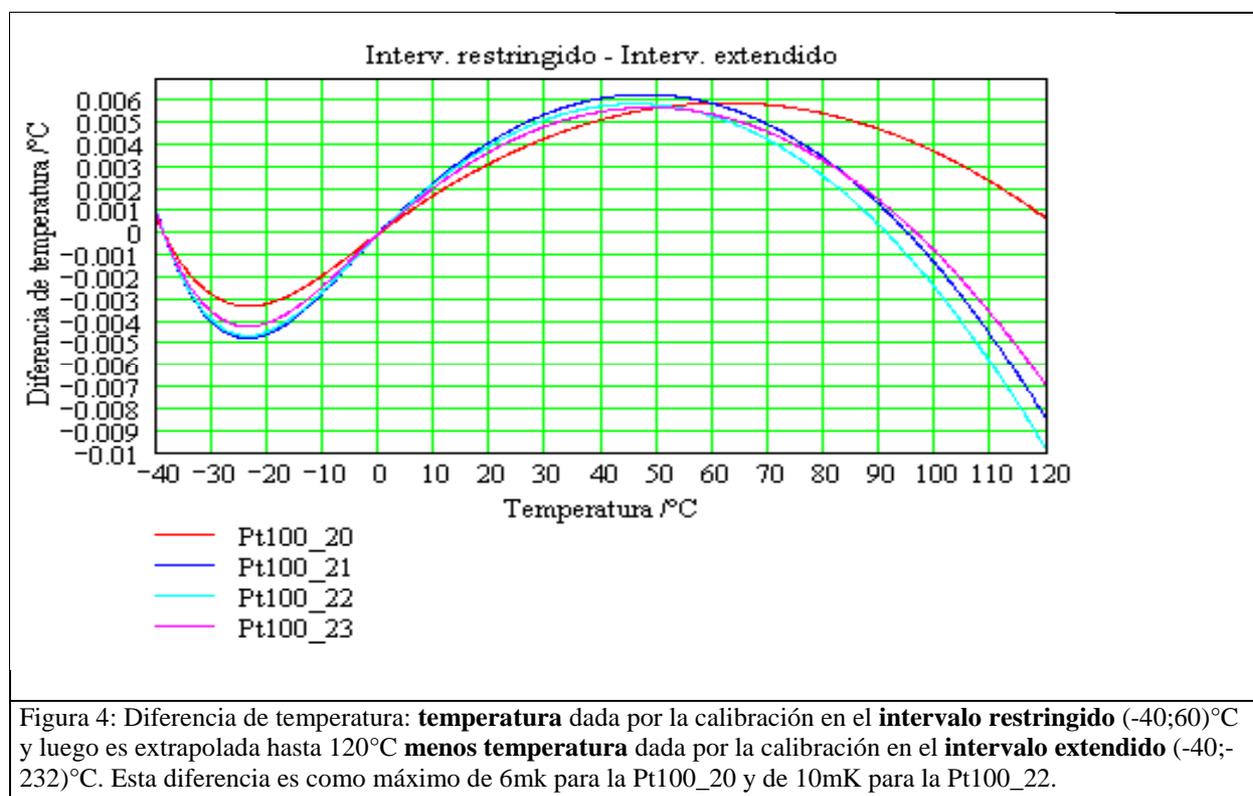


III. EVALUACIÓN DE LA EXTRAPOLACIÓN HASTA 120°C.

Se realizaron para cada Pt100 dos calibraciones en dos intervalos de temperaturas entre -40°C y 232°C (intervalo extendido) y entre -40°C y 60°C (intervalo restringido). En las tablas (2) y (3) se dan los coeficientes de las ecuaciones (1) y (2) para cada

Pt100. Las ecuaciones válidas en el rango restringido se extrapolaron hasta 120°C y se compararon los valores extrapolados con los valores dados por la ecuación de calibración en el intervalo extendido.

Como puede verse en la Figura 4, para las cuatro Pt100s las diferencias resultaron menores que $\pm 0,01^\circ\text{C}$ entre -40°C y 120°C.



	Pt100_20	Pt100_21	Pt100_22	Pt100_23
$A_{\text{Hg Sn}}$	$3,91224996 \times 10^{-3}$	$3,91141104 \times 10^{-3}$	$3,91090184 \times 10^{-3}$	$3,91074177 \times 10^{-3}$
$B_{\text{Hg Sn}}$	$-5,89089353 \times 10^{-7}$	$-5,88819526 \times 10^{-7}$	$-5,89326998 \times 10^{-7}$	$-5,89183118 \times 10^{-7}$
$C_{\text{Hg Sn}}$	$-9,38252505 \times 10^{-12}$	$-9,97120484 \times 10^{-12}$	$-1,06307009 \times 10^{-11}$	$-1,19071528 \times 10^{-11}$

Tabla 2: Coeficientes de calibración de las Pt100s válidos para temperaturas entre -40°C y 232°C (intervalo extendido).

	Pt100_20	Pt100_21	Pt100_22	Pt100_23
$A_{\text{Hg So}}$	$3,91298331 \times 10^{-3}$	$3,91242848 \times 10^{-3}$	$3,91188952 \times 10^{-3}$	$3,91164758 \times 10^{-3}$
$B_{\text{Hg So}}$	$-5,95049190 \times 10^{-7}$	$-5,99553747 \times 10^{-7}$	$-6,00180746 \times 10^{-7}$	$-5,98586820 \times 10^{-7}$
$C_{\text{Hg So}}$	$-4,77458828 \times 10^{-12}$	$-3,12089871 \times 10^{-12}$	$-3,90034452 \times 10^{-12}$	$-5,83674515 \times 10^{-12}$

Tabla 3: Coeficientes de calibración de las Pt100s válidos para temperaturas entre -40°C y 60°C (intervalo restringido)

IV. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que para estas cuatro Pt100s no es necesario usar el punto de solidificación de In para obtener una curva de calibración hasta 120°C. Alcanza con medir en SCN, Ga, hielo y Hg, calcular la curva de calibración válida hasta 60°C y usarla extrapolando hasta 120°C, evitando exponer los termómetros a temperaturas mayores a las de trabajo. Al hacer el balance de

incertidumbres habrá que incluir una componente debida a la extrapolación del orden de $0,01^\circ\text{C}$. Para confirmar la validez general del método habrá que aplicarlo a otras PT100s.

V. REFERENCIAS

1 - The International Temperature Scale of 1990, Metrologia, **27**, 3-10 (1990).

2 - Industrial Platinum Resistance Thermometer Sensors, IEC Standard Publication 751 (Bureau Central de la Commission Electrotechnique Internationale, Geneva), Amendment 2, 1995-07.

3 - R. E. Bedford, G. Bonnier, H. Maas and F. Pavese, Working Group 2 of the Comité Consultatif de Thermométrie, *Metrologia*, **33**, 133-154 (1996).

4 - B. W. Magnum, *Clin. Chem.* **29**, 1380-1384 (1983).

5 - M. E. Glikzman, P. W. Voorhees. R. Setzko, *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry* **5**, American Institute of Physics: New York, NY, 321-356 (1982).

6 - B. W. Magnum, Samir El-Sabban, NBS Special Publication 260-101, U.S. Department of Commerce (1986).