



INFN/TC-06/08

15 maggio 2006

**ANALISI GAS-CROMATOGRAFICHE EFFETTUATE PRESSO LA SEZIONE DI
NAPOLI, SULLA MISCELA IMPIEGATA NEGLI RPC DI ATLAS**

Riccardo de Asmundis

*INFN-Sezione di Napoli, Dipartimento di Scienze Fisiche Università di Napoli,
I-80126 Napoli, Italy*

Abstract

Presso la Sezione INFN di Napoli sono in svolgimento, mediante l'impiego di tecniche Gas-Cromatografiche (GC), analisi di contaminazione della miscela di gas utilizzata nei rivelatori RPC destinati all'esperimento ATLAS. Questa attività, in atto da circa un triennio, ha l'intento di proseguire sulla scorta dell'esperienza fatta presso la GIF-X5 del CERN, ove un gruppo di RPC finali di ATLAS è stato sottoposto a forte irraggiamento gamma con sorgente di ^{137}Cs per un lungo periodo (2002-2005) [1]. Le condizioni di lavoro sono ben differenti, in quanto la Sezione non dispone di alcun irraggiamento artificiale, per questo è stata utilizzata la fonte naturale di radiazione costituita dai raggi cosmici. L'attività ha come obiettivi, da una parte, il controllo della qualità della miscela gassosa impiegata durante le fasi di test ai raggi cosmici dei rivelatori RPC, dall'altra lo studio degli effetti che il volume sensibile del rivelatore può avere sul gas.

PACS: 82.80.Bg

1 INTRODUZIONE

I rivelatori RPC saranno utilizzati dall'esperimento ATLAS ad LHC in numero di circa 1200 unità, all'interno del barrel dello spettrometro per muoni. La particolare condizione di lavoro, in un ambiente ad alta presenza di radiazione di fondo, richiede un controllo molto severo della stabilità del punto di lavoro dei rivelatori, in modo da ottimizzarne il funzionamento e garantirne la corretta operatività, in termini di efficienza, *cluster size*, risoluzione temporale, ecc.. Pertanto la miscela di gas in circolo nell'intero sistema gioca un ruolo di fondamentale importanza.

Gli studi GC portati avanti e descritti in questo lavoro sono mirati al controllo della qualità del gas ed in particolare ai seguenti intenti:

- Effettivo controllo della composizione primaria (del gas immesso nel volume sensibile) a conferma o verifica di quanto indicato semplicisticamente dai *mass flow controller*.
- Verifica della stabilità nel tempo della composizione primaria ed indipendenza da altri fattori (quali, ad esempio, la temperatura ambiente).
- Verifica dell'ammontare di vapore acqueo immesso in circolo con metodo bilanciato tra la turbolenza in acqua (flusso di gas ripassato in una vasca d'acqua) e la miscelazione con gas secco.
- Ricerca di componenti inquinanti che possano essere prodotti nella miscela durante l'utilizzo degli RPC.

Le tecniche GC necessitano di ipotesi chiare relativamente alle componenti da ricercare in miscela. Tale conoscenza è relativamente scarsa per quanto riguarda i componenti inquinanti attesi sperimentalmente nella miscela degli RPC, in quanto molte delle reazioni chimico-fisiche che avvengono nella gap durante il funzionamento, restano non chiarite: basti pensare che la scelta della successione di filtri da impiegare su ATLAS¹ è stata una scelta di carattere empirico, effettuata a seguito del confronto tra i cromatogrammi di miscela pura e quelli di miscela contaminata purificata con i prodotti indicati. Sebbene si sia cercato di ottenere risultati quanto più possibile quantitativi, molte conclusioni rimangono inevitabilmente di carattere qualitativo, anche perché, come vedremo nel seguito, la presenza di sostanze "inquinanti" (ovvero estranee) nel gas rimangono classificate al livello di "tracce" vista l'esigua quantità delle stesse. Questo fatto non permette una facile ed univoca individuazione di tali componenti extra attraverso le ordinarie tecniche di confronto che si usa adottare in GC, ma lascia forzatamente alcune diagnosi al livello di ipotesi.

2 IL "SET-UP"

Per l'effettuazione delle analisi si è utilizzato un Gas-cromatografo serie 5000 della Carlo Erba Strumentazione, per la precisione il modello HRGC-5300 MEGA, con integratore

¹ Setaccio molecolare da 5 Angstrom + coppia di filtri ad ossidi metallici di rame-nichel (filtro tipo R12 ed R3-11G della BASF e tipo 6525 Ni AlO₃ della Leuna)

Spectra Physics, modello 4270. La tecnica impiegata per la fase stazionaria, è del tipo a colonna impaccata, ove si è utilizzata una colonna Hayesep-Q da 10 ft (3,05 m). Il sistema di iniezione prevede l'uso di una valvola multiporta ad 8 vie ad interscambio ed un canale di campionamento da 1 ml. Una seconda valvola dello stesso tipo si è utilizzata per il prelievo di campioni trasportati in bombole di campionamento e non collegati in linea con l'apparato di analisi. Infine come rivelatore si è utilizzato un TCD (rivelatore a termoconducibilità, o anche HWD da Hot Wire Detector) con amplificatore modello HWD430.



Figura 1: il setup del gas-cromatografo con tutte le apparecchiature annesse

In **Figura 1** si riporta una fotografia dell'apparato di analisi completo di accessori ed apparecchiature relative. Il sistema di iniezione è schematizzato nella **Figura 2**: il gas da analizzare arriva con flusso continuo nella porta n. 7 della valvola e percorre la via (verde, in stato di riposo) $7 \rightarrow 8 \rightarrow$ loop di campionamento $\rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow$ canale di uscita. Dall'altra parte il "carrier" (nel nostro caso Elio puro) arriva in 1 e percorre la via (a riposo) $1 \rightarrow 2 \rightarrow 6 \rightarrow 5 \rightarrow$ immissione nel gas-cromatografo. All'atto dell'iniezione, della durata solitamente di 0,04 minuti (2,4 s) i percorsi seguono la linea in rosso, ovvero: il "carrier" percorre la sequenza $1 \rightarrow 8 \rightarrow$ loop di campionamento $\rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow$ immissione nel gas-cromatografo, prelevando così l'intero contenuto del loop ed immettendolo nel flusso in ingresso allo strumento. Dal canto suo il gas soggetto a campionamento, che costantemente arriva alla porta n. 7, viene temporaneamente deviato sul percorso $7 \rightarrow 6 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow$ canale di uscita.

Mediante l'operazione ivi descritta il campione viene immesso in colonna, iniziando così il procedimento di analisi. L'azionamento del processo avviene manualmente attraverso il pannello di controllo del 5300, che dà in sincrono il suo segnale di start all'integratore, sul quale è stata precedentemente memorizzata la procedura di analisi. L'analisi ed il

risultato della misura sono tracciati in tempo reale sul registratore a carta dell'integratore: lo strumento infatti non è interfacciato direttamente ad alcun dispositivo di controllo o misura automatico, in quanto dispone soltanto di una seriale RS232 con un "baud rate" di 2400 bps e ad oggi la realizzazione di un apposito interfacciamento ad esempio ad un PC con annessi programmi di dialogo (tutti da sviluppare), è stata posta in seconda priorità.

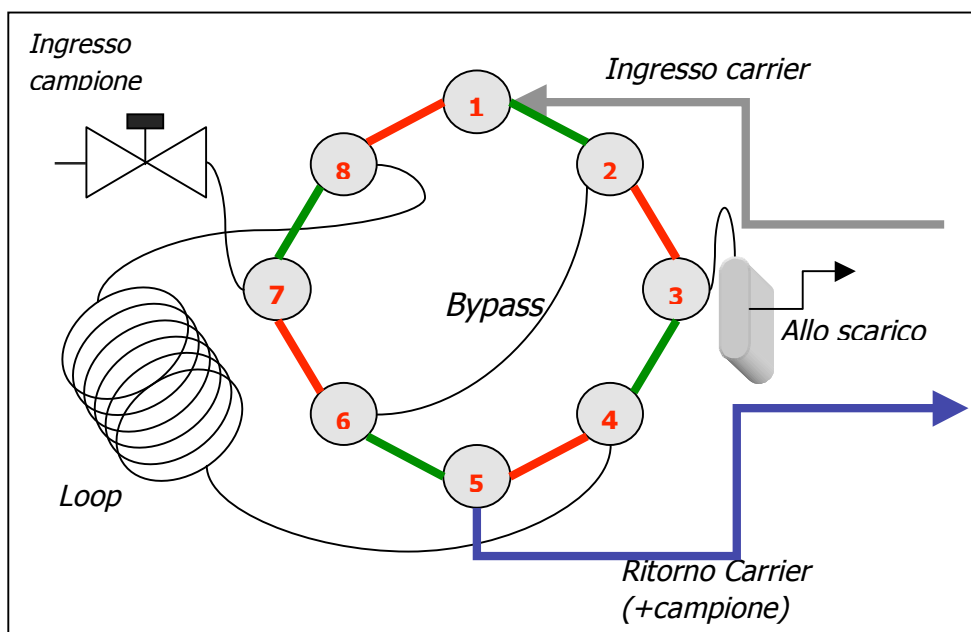


Figura 2: Schema logico del sistema di iniezione del campione. In verde sono rappresentate le connessioni della valvola multivia a riposo, ed in rosso le stesse in istato si iniezione.

Il segnale in tensione proveniente dall'amplificatore del TCD è stato acquisito in via indipendente, in modo da ricostruire ed archiviare anche su computer il cromatogramma ottenuto, corredato dei dati di temperatura ambiente, di temperatura ed umidità relativa del campione di gas sotto analisi. Questo aspetto del set-up è previsto essere ampliato, sino ad arrivare ad un controllo quasi completamente computerizzato dello strumento, ma ripetiamo, come attività futura.

Per quanto riguarda i principi generali della gas-cromatografia esiste una ricca letteratura e in particolare si faccia riferimento a [ii].

3 MISCELA E PROCEDURA DI ANALISI

La miscela RPC standard, ovvero adottata per gli RPC di ATLAS, ha la seguente composizione:

- Tetrafluoretano (TFE) $C_2H_2F_4$: 94,7 %
- Iso-Butano C_4H_{10} : 5,0 %
- Esafluoruro di zolfo SF_6 : 0,3 %

Nella miscela pura possono essere presenti, oltre agli attesi componenti sopra indicati, anche altri, in particolare:

- Vapore acqueo
- Aria

che inevitabilmente contaminano, per lo meno in tracce, la miscela stessa. L'indicazione "aria" non è casuale: il nostro apparato difatti, a partire dalla colonna Hayesep a finire all'integratore, non possiede né la capacità di separazione né la risoluzione atta ad individuare azoto, ossigeno ed altri componenti dell'aria come elementi singoli; essi restano pertanto miscelati, permettendo di considerare l'aria come un singolo elemento.

La capacità di adsorbimento e conseguentemente di separazione della Hayesep è abbastanza confrontabile per tutti i componenti sopra indicati, ad eccezione dell'isobutano, che viene ritenuto in maniera molto più consistente. I componenti diversi dall'isobutano manifestano dei tempi di ritenzione non molto lontani l'uno dall'altro, mentre per l'isobutano si è reso necessario l'uso di una rampa di temperatura costantemente crescente onde evitare un tempo di ritenzione eccessivo; si è così ottenuto un ottimo compromesso tra capacità di separazione e tempo totale di analisi. Infine ricordiamo che, mostrando i diversi gas un diverso comportamento termico sul rivelatore TCD (a causa nella differenza di valori dei calori specifici C_p e C_v), occorre correggere i valori letti per ciascun gas individuato, sulla base di fattori di conversione opportuni. Questi fattori sono ben asseriti in letteratura [iii] ove si trovano generalmente riferiti ad un gas particolare (azoto ad esempio). Il tetrafluoretano tuttavia, essendo un gas di recente introduzione commerciale, non viene citato né considerato in tali tabelle di conversione: per esso si è dovuto procedere ad una derivazione attraverso opportuni run di calibrazione (vedi apposito paragrafo).

In definitiva riassumiamo tutte le condizioni operative adottate nelle nostre analisi:

Colonna	Hayesep-Q impaccata da 3,05 m	
Massima temperatura di colonna	260° C	
Temperatura di iniezione	120° C	
Temperatura del TCD	170° C	
Flusso del carrier	25 ml/min	
Pressione del carrier alla sorgente	140 kPa (1,40 Bar)	
Tempo di iniezione	0,04 min \approx 2,4 s	
	Standby: 90° C \rightarrow	
	Ramp-UP @ 6° C/min \rightarrow 160° C \rightarrow	
Rampa	4 min @ 160° C \rightarrow	
	Condizionamento \rightarrow 1 min	
	Standby 2 min @ 90° C	
Tempo totale di analisi	17,3 min	
Tempi di ritenzione ottenuti(*) e costanti di calibrazione adottate:	TEMPI (minuti)	C_{cal}

Aria	1,13	1,00
SF6	2,57	1,87
H₂O	3,89	0,70
TFE	5,51	2,07
Iso-butano	12,93	2,19
<p>(*) questi tempi sono da considerarsi indicativi: essi possono variare anche di 0,10-0,15 minuti da un run all'altro. Le loro posizioni relative tuttavia consentono di ottenere una buona separazione ed individuazione dei picchi.</p>		

Tabella 1: riassunto delle condizioni di esecuzione dell'analisi gas-cromatografica

Queste condizioni sono state ottenute a seguito di circa un centinaio di analisi di prova e di messa a punto della catena di misura e sono state giudicate come il miglior compromesso tra il tempo di analisi, la capacità di separazione, il tempo di condizionamento dello strumento, la quantità di campione iniettata, la stabilità del rivelatore TCD, ecc. Molte prove sono state eseguite anche con diverse condizioni operative del forno del cromatografo, da una temperatura costante durante tutta l'analisi sino ad una rampa a tre livelli.

3.1 La risoluzione della misura

Per stimare la risoluzione della misura GC, una possibilità è quella di iniettare una quantità nota di un qualsiasi gas, effettuare misure ripetute e confrontare i valori integrati per i vari run. La soluzione ideale è quella di impiegare, come gas campione, di volta in volta tutti i componenti della miscela, in modo da stimare la giusta risoluzione per ogni tipo di gas atteso: la stessa, infatti, dipende da moltissimi parametri operativi, quali il tempo di ritenzione, la temperatura della colonna, il tempo di iniezione, ecc. Ad esempio, per tempi di ritenzione maggiori, essendo la dispersione in colonna superiore, è ragionevole ottenere una risoluzione inferiore. Per ottemperare allo scopo sono stati effettuati run ripetuti su due dei gas di interesse: tetrafluoretano e isobutano, giudicandoli innanzi tutto come i componenti principali della miscela in base alla loro quantità relativa, ed inoltre andando questi due gas a posizionarsi su tempi di ritenzione significativamente lontani (5 e 12 minuti circa rispettivamente).

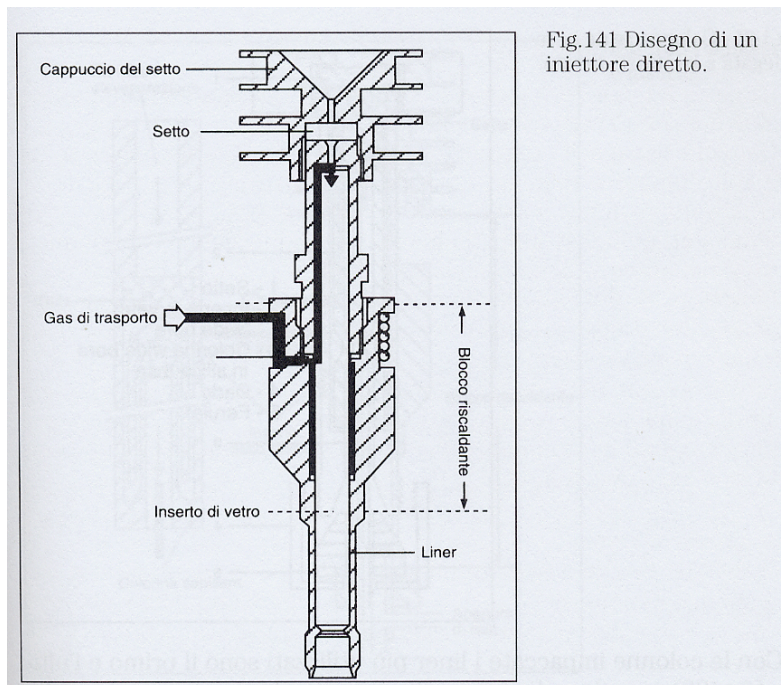


Figura 3: schema di un iniettore del tipo utilizzato per questo lavoro

È riportata in **Tabella 2** la classificazione dei *run* di stima della risoluzione effettuati. La dispersione, indicata dalla stima della deviazione standard, ci fornisce una stima della risoluzione con cui effettuiamo le nostre misure. Occorre dire che una risoluzione così elevata può essere assicurata unicamente da una cura quasi maniacale nella stabilità del funzionamento dell'apparato di misura e nella continuità delle operazioni (*run* effettuati nel corso di una stessa giornata, ravvicinati tra loro, strumento ben condizionato, ecc.).

Gas iniettato	Quantità	Numero di <i>run</i> effettuati	Media della quantità assoluta (unità di integrazione)	Dev. Standard (stesse unità)	Risoluzione risultante (% relativa)
TFE	1 ml gas	7	$328,8 * 10^3$	$0,9 * 10^3$	0,28
Isobutano	1 ml gas	5	$354,3 * 10^3$	$0,7 * 10^3$	0,21

Tabella 2: classificazione dei *run* per la stima della risoluzione e risultati in termini di unità assolute di integrazione con le loro deviazioni standard. Si noti come per l'isobutano si sia ottenuta una risoluzione migliore, nonostante il suo maggior tempo di ritenzione.

3.2 I Run di calibrazione

È interessante soffermarsi brevemente sulle tecniche di calibrazione della strumentazione GC. Tale argomento è assolutamente distinto ed indipendente dalla risoluzione di cui si è parlato nel paragrafo precedente. Prendiamo qui in considerazione la necessità di

compensazione del calcolo delle quantità relative effettuato dall'integratore, in funzione della risposta che i diversi gas presentano sul TCD.

La maniera più semplice di svolgere un'analisi è quella di lasciare all'integratore il compito di valutare l'area relativa di ciascun picco rispetto alla somma delle aree trovate. Questo metodo, indicato come "metodo 0" non richiede l'adozione di alcun fattore di calibrazione, e si fonda sull'ipotesi che tutti i gas abbiano la stessa risposta termica sul TCD.

$$Q_i = \frac{A_i}{\sum_{j=1}^n A_j} \cdot 100$$

Equazione 1: calcolo della quantità relativa di un componente effettuata col "metodo 0"

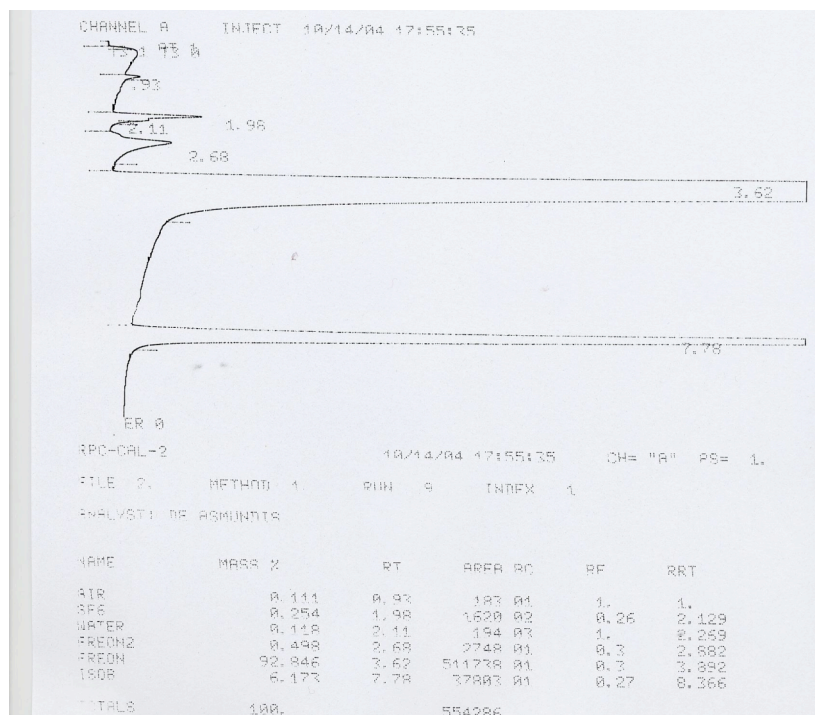


Figura 4: un esempio di cromatogramma ottenuto con il metodo 1

Il risultato quantitativo della stima dell'ammontare di ogni singolo componente trovato in miscela è dato (in percentuale) dall'

Equazione 1 ed è sufficientemente preciso se i fattori di risposta termica dei vari componenti risultano simili. Inoltre questo metodo prende in considerazione tutti i picchi trovati nel corso dell'eluizione del campione analizzato: in altre parole, qualora dovesse comparire un picco inatteso rispetto allo standard che si stava considerando, il calcolo lo include andando questo a far parte dell'ammontare totale calcolato al denominatore dell'equazione.

Allo scopo di aumentare la precisione della misura occorre tenere presente delle diverse risposte termiche dei singoli componenti. Questo procedimento impone una classificazione piuttosto serrata dei picchi attesi e dei loro tempi di ritenzione: è necessaria la previa attribuzione dei tempi di ritenzione (RT) ad ogni componente. Questo studio, che vale da premessa, viene normalmente effettuato con il *metodo 0* e con prove ausiliarie (ad esempio aggiungendo, durante la fase di iniezione, una quantità extra di un dato componente noto e verificandone il suo RT). Una volta fissati i tempi di ritenzione e stimato i fattori di correzione per i vari componenti, l'integratore viene opportunamente programmato con il "*metodo 1*". In **Figura 4** è riportato un cromatogramma ottenuto con questo metodo: osservando la tabella dei risultati forniti dall'integratore (in basso) si nota che ogni picco è opportunamente classificato sulla base del suo RT, e il suo integrale, anziché essere calcolato secondo l'

Equazione 1, viene ottenuto come segue:

$$Q_i = \frac{A_i C_i}{\sum_{j=1}^n A_j C_j} \cdot 100$$

Equazione 2: calcolo equivalente effettuato con il "metodo 1"

Dove C_i (e C_j) sono i fattori di conversione per ogni componente, e l'indice j viene esteso *esclusivamente ai componenti noti*, ignorando eventuali picchi extra non riconosciuti.

Per la determinazione dei fattori di conversione C_i si è proceduto come segue:

- Per aria, acqua, isobutano e SF₆ si sono utilizzati fattori trovati in letteratura rapportando i vari gas ad un unico gas di riferimento (nel nostro caso rapportati al benzene).
- Per il tetrafluoretano (TFE) si è proceduto ad una serie di *run* appositi nei quali si è iniettata unicamente una quantità nota di tale gas, alternata ad una quantità equivalente di solo azoto: il rapporto tra i valori integrali ottenuti dall'integratore per il TFE rispetto all'azoto permette di calcolare il fattore di correzione atteso (risposta del TFE rispetto alla risposta in azoto), riportando poi il tutto al gas di riferimento (benzene).

Queste misure e queste analisi preliminari hanno rappresentato la necessaria premessa della messa a punto della catena di analisi così come risulta riportata in **Tabella 1**.

4 I RISULTATI

4.1 Miscela pura

Analizzare la miscela pura (altresì indicata come "fresca") ha il duplice scopo di:

- Testare la stabilità del processo di miscelazione (flussometri di massa, variazioni eventuali a seguito di variazioni di temperatura ambiente, fluttuazioni, ecc.)
- Verificare la corrispondenza tra il *setting* dei flussometri ed il reale risultato

È stato effettuato un gran numero di analisi sulla miscela fresca, anche perché queste sono state contestualmente sfruttate per la messa a punto delle procedure. Ci limitiamo tuttavia

a considerare un ristretto numero di esse, che sono state classificate come maggiormente significative, ovvero rispondenti ai seguenti criteri:

1. tecnica di analisi opportunamente collaudata e stabile
2. miscela fresca di uso comune ottenuta con gli stessi parametri e la stessa strumentazione con la quale si è lavorato per il test agli RPC di ATLAS

Una volta che i parametri sia di produzione della miscela fresca che di tecnica di misura siano stati stabiliti e rimangono immutati, non è necessario considerare un grosso numero di misure per avere risultati significativi: generalmente lo standard nei laboratori di analisi GC si ferma a tre misure per campione.

Nella **Figura 5** si riporta in forma grafica il risultato di sette diverse misure di miscela fresca effettuate in una seduta unica del 21 gennaio 2006. Si noti la presenza/assenza sia di acqua che di aria in miscela: qualora, infatti, l'ammontare di tali componenti sia risultato al di sotto della sensibilità dello strumento, questo non riporta affatto la stima di quel determinato componente.

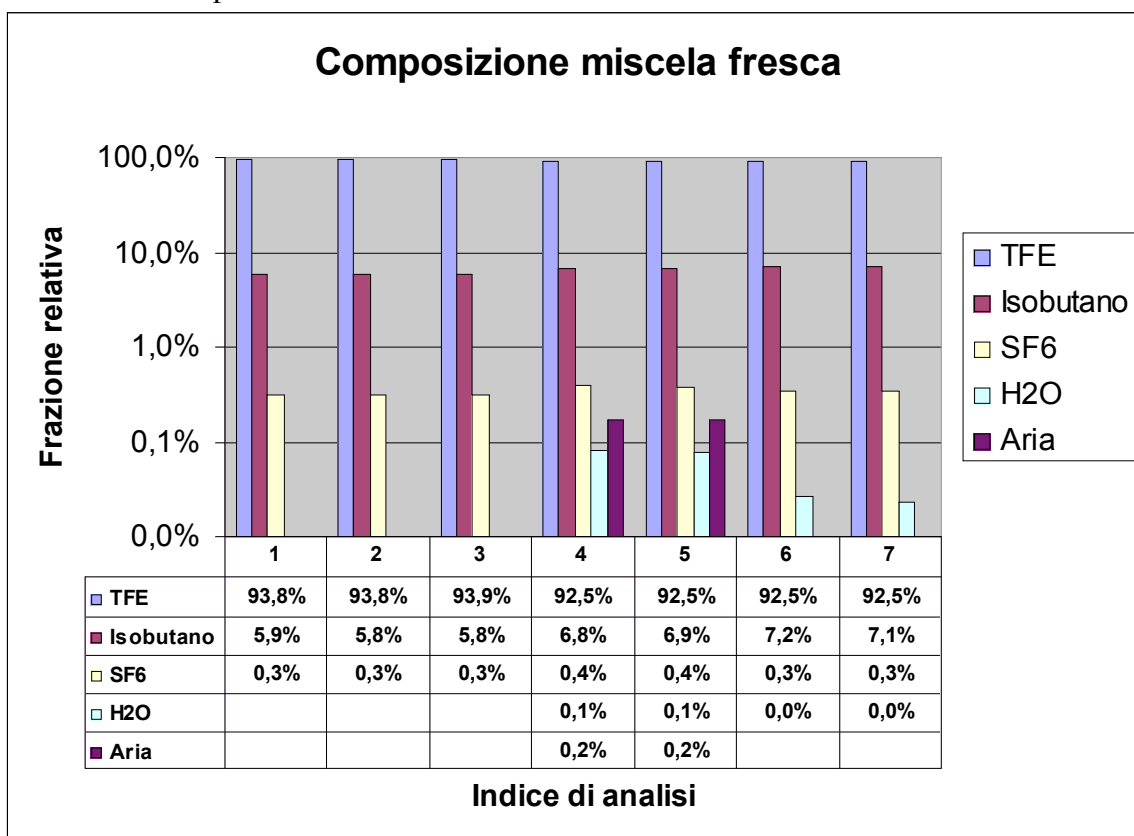


Figura 5: Confronto tra sette diverse analisi di miscela fresca. Si noti come la presenza di aria e di vapore acqueo non viene talvolta riscontrata nella misura.

Accanto a questo grafico e tabella dati relativa, si riporta, nella **Figura 6**, sia in grafica che in forma di tabella, i valori medi trovati e le deviazioni standard relative a questo campione di misure. Data la natura pienamente statistica degli errori nella misura considerata, possiamo adottare la deviazione standard come errore per la stessa, ottenendo

dunque, per la composizione della miscela fresca, proprio la tabella della figura interpretabile come *valori trovati* ed *errore statistico*. Si noti che lo scarto qui trovato risulta confrontabile con quello ottenuto ed assegnato come stima della risoluzione della misura, così come indicato

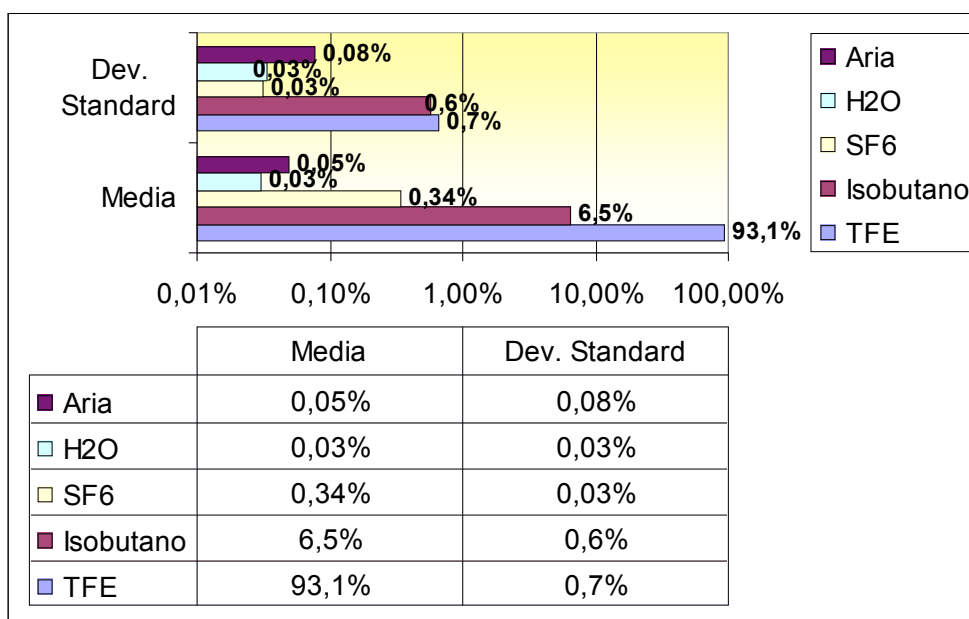


Figura 6: riporto dei valori medi e delle deviazioni standard per le misure di miscela fresca. Si ricorda che l'unità di misura è proprio la percentuale relativa in miscela e pertanto anche alla dev. Standard viene assegnata la stessa unità.

nel paragrafo III. Riferendosi al TFE ad esempio, abbiamo ottenuto $93,1 \% \pm 0,7 \%$, a fronte di uno $0,3 \%$ proveniente dalla stima della risoluzione. Si preferisce lasciare dunque il valore di $0,7 \%$ assegnato all'errore. Per l'isobutano può valere un discorso simile, dovendo confrontare tra uno $0,2 \%$ di stima della risoluzione a fronte di uno $0,6 \%$ ottenuto durante le misure effettive. Per gli altri tre componenti infine, nel ricordare che non è stata stimata una risoluzione specifica su di essi, facciamo presente che è stato qui adottato lo stesso metodo visto in precedenza, anche se direttamente applicato sulla miscela: i valori così ottenuti di deviazione dalla media possono dunque in maniera del tutto analoga, essere utilizzati come stima degli errori.

Riportiamo in **Tabella 3** il riassunto dei valori attesi ed ottenuti per la miscela fresca:

Gas	Atteso	Ottenuto	Commenti
Aria	0 %	$0,05 \pm 0,08 \%$	Aria saltuariamente presente in miscela e riscontrata in alcuni <i>run</i> . Di qui l'anomalo scarto ottenuto.
H ₂ O	0 %	$0,03 \pm 0,03 \%$	Acqua talvolta riscontrata a seguito di normale presenza di umidità nei materiali.
SF ₆	0,3 %	$0,34 \pm 0,03 \%$	Ragionevolmente nei limiti attesi di $0,3 \%$.
Isobutano	5,0 %	$6,5 \pm 0,6 \%$	Valore superiore a quello atteso oltre il

			limite di 0,9 %: possibile effetto di perdita di calibrazione del flussometro di massa.
TFE	94,7 %	93,1 ± 0,7 %	Valore inferiore a quanto atteso di oltre il limite di 0,9 %: possibile effetto reciproco con l'isobutano per la perdita di calibrazione dei flussometri.

Tabella 3: riassunto dei risultati ottenuti e dei loro errori, per quanto riguarda la miscela fresca.

Le indicazioni di 0,9% oltre i limiti (per Isobutano e TFE) riportate in tabella sono ricavate considerando la massima deviazione ottenibile dall'errore rispetto al valore atteso: ad esempio per il TFE $94,7 - (93,1 + 0,7 = 93,8) = 0,9 \%$.

4.2 Immissione ed eliminazione del vapore acqueo

La quantità di vapore acqueo indicata in **Figura 6** rappresenta un ammontare naturale di contaminazione da acqua potenzialmente sempre presente. Questa quantità è stata stimata sperimentalmente attorno allo 0,05% in miscela, corrispondente a 500 p.p.m., a fronte di un valore di umidità relativa (RH) non misurabile (al di sotto della precisione della sonda, e dunque minore di 1-1,5 % Rel). La miscela in uso negli RPC su ATLAS sarà volontariamente inumidita per un valore tipico del 50% rel., che, a seconda delle condizioni di pressione e temperatura attese nell'esperimento, corrisponde a 12000-18000 p.p.m. di acqua. L'umidificazione della miscela è un passo estremamente importante che si è dimostrato fondamentale per il mantenimento della giusta resistività della bachelite [iv].

Allo scopo di fare esperienza con le misure di umidità e procedere ad un raffronto sperimentale tra umidità assoluta e relativa, si sono effettuate ulteriori misurazioni umidificando e deumidificando appositamente la miscela. In questo paragrafo descriveremo, dunque, gli effetti pratici e le misure effettuate a seguito dell'immissione di acqua nella miscela pura e a seguito dell'uso dell'assorbitore di umidità a permeazione in Nafion™ della PermaPure (USA), tipo MD 110-144 P [v]. È questo un dispositivo passivo particolarmente interessante in tutti i casi nei quali occorra estrarre o scambiare umidità da parte a parte. Esso opera su di un principio di scambio osmotico attraverso una parete permeabile all'umidità: un tubo in materiale polimerico contiene al suo interno un secondo tubo coassiale realizzato in Nafion™, e ai suoi estremi dispone di due attacchi gas a T da 6 mm connessi su vie indipendenti ai due tubi coassiali, in modo che questi siano indipendentemente accessibili (prese A e B della **Figura 7**); sono ottenuti, così, due canali

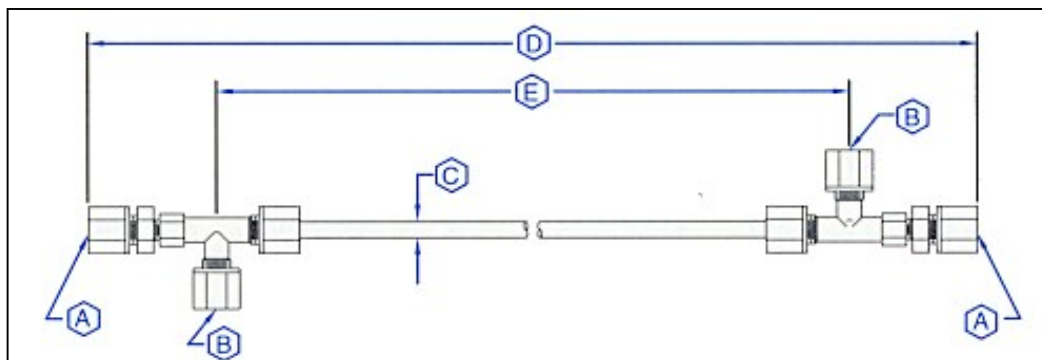


Figura 7: disegno schematico dello scambiatore di umidità della PermaPure

da parte a parte del dispositivo, uno passante esclusivamente per il microtubo interno (prese A, lunghezza D) e l'altro per il tubo polimerico di copertura (prese B, lunghezza E), ovvero per lo spazio esistente tra i due tubi. Il gas da deumidificare viene fatto passare attraverso le prese A in una qualsiasi direzione e nell'intercapedine tra i due tubi, ovvero attraverso le prese B ed in direzione opposta, scorre un flusso costante di un qualsiasi gas inerte secco (azoto, argon). Il flusso disseccante è opportuno che sia circa tre volte maggiore del flusso da disseccare. Il dispositivo è disponibile sia in lunghezza che in spessore variabile: la lunghezza può andare da 14" a 144" (pari a da 36 a 365 cm circa), mentre lo spessore può andare da 6 mm a un multitubo rivestito di un'unica guaina contenente fino a 50 tubi in Nafion™. La scelta di spessore e lunghezza viene effettuata in base al flusso di gas da deumidificare. Con il dimensionamento da noi effettuato (144" di spessore 6 mm) e con i flussi in gioco (fino a circa 100 l/h di miscela) si può arrivare ad un

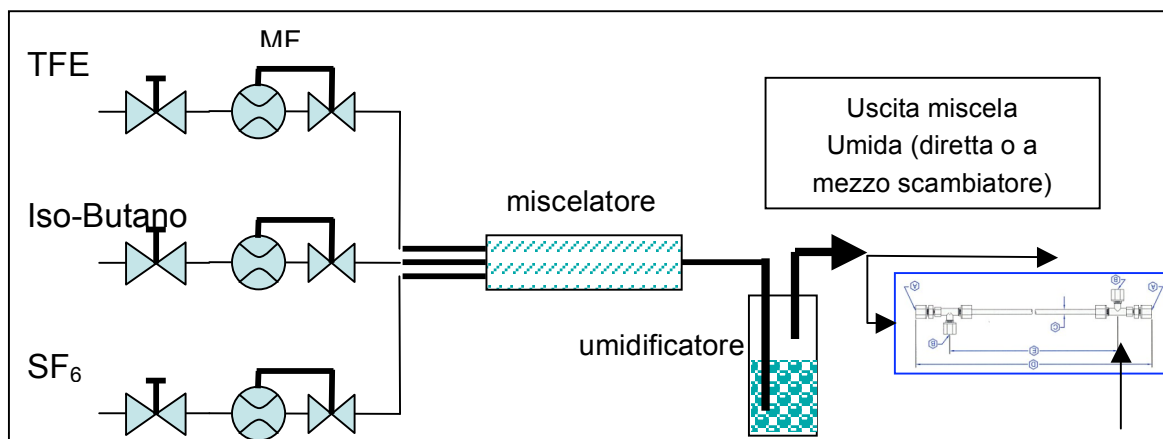


Figura 8: schema del miscelatore dotato di umidificatore a passaggio in acqua fredda

dew-point pari a circa -15°C . La **Figura 8** illustra lo schema del sistema di miscelazione dotato di dispositivo di umidificazione per passaggio a freddo in acqua. Questo *setup* è stato adottato per effettuare misure di riferimento della miscela resa umida e dell'effetto dello scambiatore PermaPure. Sono state, all'uopo, effettuate misure ripetute sia all'atto dell'introduzione dell'umidificatore che all'atto dell'aggiunta dello scambiatore, osservando l'andamento, in crescita ed in decrescita, dell'umidità contenuta nel campione, misurata all'analisi GC, e di quella relativa misurata con la comune sonda atmosferica

messa a contatto col gas. Il grafico in **Figura 9** riporta il valore della quantità di vapore acqueo trovata in miscela in funzione del tempo e del numero d'ordine dell'analisi (numero qui del tutto convenzionale). Il grafico può essere suddiviso in tre parti: la prima è relativa all'analisi della miscela secca, ovvero non soggetta a passaggio nel fusto di umidificazione (fino a indice di analisi =10); nella seconda si è introdotto il fusto di umidificazione, che ha portato l'umidità relativa al 100 %, come atteso (indici da 11 a 18, traccia a linea gialla); nella terza parte è stato introdotto lo scambiatore di umidità in Nafion™ osservando così il riassorbimento di umidità al passaggio del gas (indici da 19 a 21).

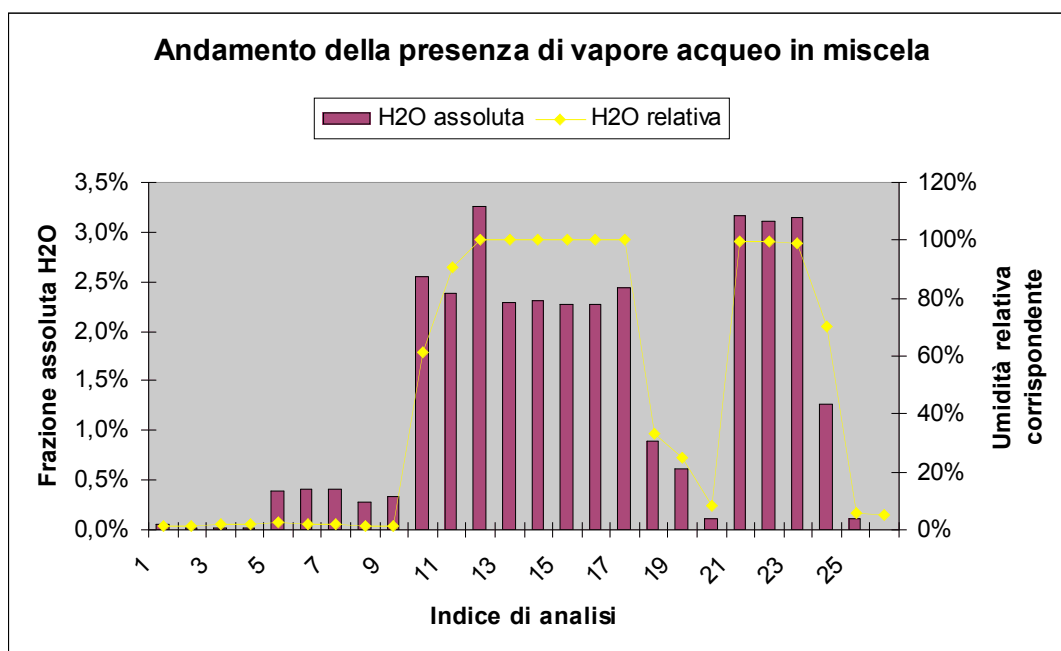


Figura 9: confronto tra le misure di umidità assoluta rilevate al gas-cromatografo (scala di sinistra) e corrispondente umidità relativa con sonda ambientale immessa a contatto col gas (scala di destra). L'andamento a doppia salita e discesa è dovuto a due inserzioni diverse dello scambiatore PermaPure per la deumidificazione.

Successivamente la prova è stata ripetuta, eliminando temporaneamente lo scambiatore e reintroducendolo alla fine (indici 22-26), laddove la presenza di acqua non è stata più riscontrata al gas-cromatografo. Riportiamo in **Figura 10** il particolare dei gruppi di tre e cinque analisi effettuate subito a seguito di tale operazione (indici 17-21 e 24-26): si può constatare il totale abbattimento del 100% di umidità relativa immesso all'origine, nel tempo efficace di alcune ore.

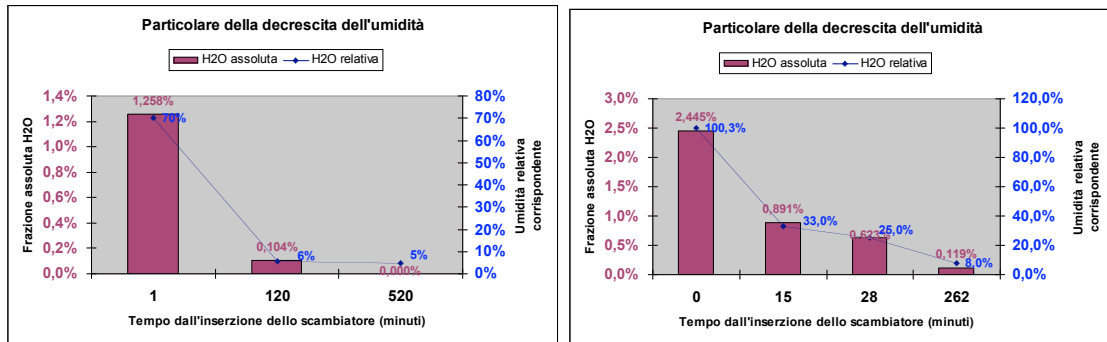


Figura 10: dettaglio di tre e cinque analisi a cavallo dell'inserzione dello scambiatore di umidità in Nafion™. La dicitura “assoluta” è riportata per distinguere la misura GC (della scala di sinistra) rispetto alla corrispondente umidità relativa indicata sulla scala di destra.

è stata nostra cura inoltre, riportare in **Figura 11**, evidenziato di giallo, la parte di cromatogramma ottenuta 30 minuti dopo la prima immissione del dispositivo di umidificazione: è degna di nota la presenza di un numero (circa 8) di picchi inattesi, oltre a quello del vapore acqueo. Questo comportamento può essere spiegato dalla presenza di impurità disciolte nell'acqua o presenti nel contenitore della stessa e liberatesi all'inizio

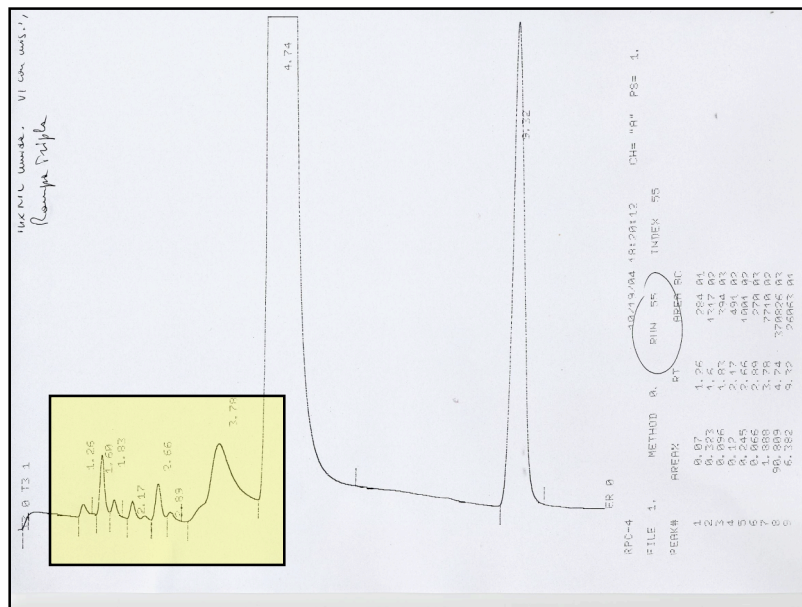


Figura 11: particolare della parte di cromatogramma interessata dall'aggiunta dell'umidificazione, dopo 30 minuti dall'inizio della stessa

della fase di passaggio di gas nell'acqua dell'umidificatore. Dopo circa 3 ore di analisi queste sostanze sono completamente scomparse lasciando posto al solo picco dell'acqua. In definitiva, osservando i dati riportati, si può constatare la più elevata efficacia sia del sistema di umidificazione, che a questo flusso offre il suo intero potenziale del 100% relativo (come atteso per un dispositivo chiuso in equilibrio con il vapore acqueo saturo), sia del dispositivo di scambio e deumidificazione della PermaPure, che è in grado, al semplice passaggio, di riportare l'umidità relativa a valori bassissimi o addirittura non

osservabili (0-1% RH). Inoltre un confronto interessante è ottenuto dalla correlazione tra umidità assoluta (AH), misurata al GC ed indicata in percentuale assoluta in miscela, e la corrispondente

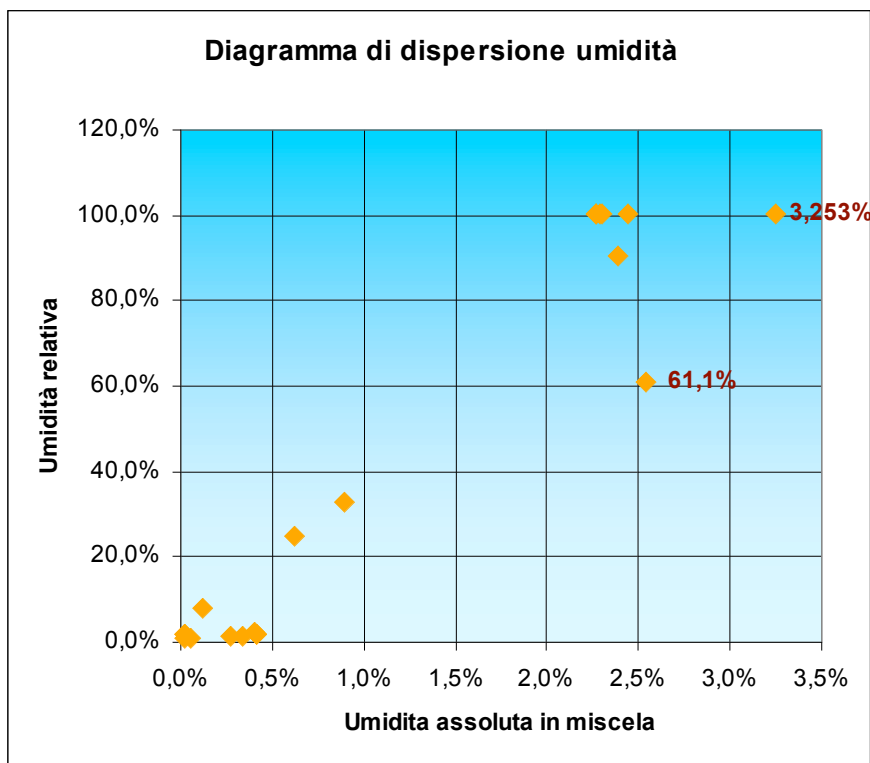


Figura 12: correlazione tra umidità assoluta e relativa nelle condizioni di lavoro adottate

umidità relativa (RH), misurata da una sonda tradizionale. La correlazione dovrebbe mantenersi lineare a parità di pressione e temperatura: questi ultimi parametri, non completamente controllabili in quanto dipendenti dalle condizioni dell'ambiente circostante, possono considerarsi costanti se le analisi si sono svolte in intervalli di tempo non eccessivamente ampi. Nel caso in questione, le fluttuazioni di temperatura ambiente (e dunque di miscelazione ed umidificazione) sono ammontate ad un massimo di 1,9° C ($\pm 0,5^\circ$ C); quelle del gas in analisi si possono considerare costanti in quanto derivanti dalla rampa termica del gas-cromatografo; per la pressione, si è operato sempre con gas a pressione atmosferica, ma la stessa non è stata al contempo misurata. Comunque la correlazione risulta visibilmente buona, a parte il punto al 61% relativo e quello sito attorno al 3,25% assoluto, che sembrano spostarsi dalla curva di connessione con i punti al 100% Rel.. la conclusione è che, nel nostro intervallo di umidità relativa da 0 al 100%, ha corrisposto una quantità assoluta da 500 a 32500 p.p.m. circa.

4.3 Miscela contaminata

Sono state effettuate analisi di miscela in uscita dagli RPC successivamente al test. Ricordiamo che il test, essendo effettuato solo con raggi cosmici, non sottopone i rivelatori a grossi stress da presenza di radiazioni, come viceversa è stato presso il test alla GIF-X5 del CERN. La **Tabella 4** riporta i risultati:

Stato RPC	Differenze riscontrate rispetto alla miscela fresca	Caratterizzazione delle differenze
OFF	Nessuna	-
ON	Talora 1 e talora 2 picchi extra	Ammontare totale di impurità misurato: per 1 picco: 0,006 % rel (60 p.p.m.) per 2 picchi: 0,03 % rel (300 p.p.m. totale)

Tabella 4: indicazione delle differenze riscontrate tra la miscela fresca e "contaminata" dopo il passaggio negli RPC

I picchi extra riscontrati nel caso degli RPC in uso, sono classificabili tra quelli appartenenti alle famiglie di composti indicati nella **Tabella 5**: questa valutazione proviene da considerazioni relative agli ingredienti esistenti in miscela, da osservazioni specifiche (come l'HF, si veda [vi]), e dalla teoria della cromatografia pura che fornisce indicazioni, seppure approssimate, dei tempi di ritenzione relativi attesi tra composti di una stessa famiglia ma aventi masse crescenti.

Composto	Simbolo (se applicabile)
Acido fluoridrico	HF
Per-fluoro e composti fluoridrici	saturi CHF ₃ , C ₂ HF ₅ , ...
	insaturi C ₂ F ₄ , C ₂ H ₂ F ₂ , ...
Idrocarburi	saturi C ₃ H ₈ , C ₈ H ₁₈ , ...
	insaturi C ₂ H ₄ , C ₅ H ₈ , ...

Tabella 5: classificazione dei composti attesi a seguito delle reazioni dei componenti principali della miscela con l'ambiente attivo degli RPC

In definitiva, si può concludere che, se sottoposti alla sola esposizione da raggi cosmici, gli RPC non presentano un comportamento tale da indurre significative contaminazioni del gas di ionizzazione impiegato. Diversa è, naturalmente, la situazione in ATLAS, per la quale sono stati effettuati studi molto approfonditi nell'arco di tempo che va dall'ottobre 2002 alla metà del 2005, presso la GIF-X5 del CERN (si veda [vii]).

5 CONCLUSIONI E INDICAZIONI FUTURE

Il lavoro riassunto in queste pagine, oltre a fornire l'occasione per una ripresa delle attività di analisi GC presso la sezione di Napoli, con conseguente accrescimento di competenze specifiche in questo campo, ha permesso un controllo serrato e in tempo reale della qualità del gas impiegata in laboratorio per i test con raggi cosmici dei rivelatori RPC. Sino a prima dell'adozione di questo metodo, l'unica indicazione della qualità della miscela veniva dal *set-up* dei flussometri di massa impiegati per produrre la stessa. Ciò implica la completa fiducia nella calibrazione effettuata in fabbrica e nella sua stabilità nel tempo, nel corretto funzionamento generale dei flussometri e nella presunta indipendenza dalle condizioni ambientali. Le misure effettuate e riportate in questo lavoro sono state le uniche di questo tipo praticate in Italia, sede di ordinaria di produzione dei rivelatori RPC: sino ad ora analisi GC erano state praticate dal sottoscritto autore della presente (vedi il

già citato lavoro [^{vi}] ed inoltre [^{viii}]) unicamente nell'ambito delle attività di test di invecchiamento presso la GIF-X5 del CERN.

Questa attività inoltre si colloca come punto di partenza per la messa in atto di un impianto di analisi automatizzato sul sistema gas degli RPC in ATLAS: lì, infatti, sarà fondamentale tenere il costante monitoraggio della qualità del gas, dalla quale dipende il corretto funzionamento e la salute dei rivelatori RPC. Il monitoraggio *online* del gas sarà lo strumento indicatore dello stato del sistema di purificazione e della necessità di rigenerazione dei filtri impiegati. Le basi di questo progetto sono riportate in [^{viii}].

6 RINGRAZIAMENTI

Ringrazio sinceramente la signora Francesca Toglia per il costante supporto morale e l'aiuto pratico che mi ha dato nella revisione di questo documento.

ⁱ A. Di Mattia et. Al. : *ATLAS level-1 muon barrel trigger robustness study at X5 test facility*. **NIM-A 518** (2004) 529-531.

A. Bizzeti et. Al. : *First results of an ageing test of a prototype RPC for the LHCb Muon System*. Trovare riferimenti in: www.desy.de/agingworkshop/preprints/pdf/passaleva_english_and_ref_checked.pdf

ⁱⁱ B.G.J. Baars, A. Miliazza *Introduzione pratica alla gascromatografia*. Ed. **MORGAN**

ⁱⁱⁱ Awapara, Davis and Graham. *Chromatography*. (1960). Robert L. Pecsok *Gas-Chromatography*.

^{iv} R. Santonico: *RPC understanding & future perspectives*. Proceedings of **RPC2003 Conference** (Clermont-Ferrand, France)

^v Casa: PermaPure (USA) per lo scambiatore utilizzato: www.permapure.com/Products/MD/MD.htm

^{vi} G. Aielli et. Al.: *F- Ions Production in RPC Operated with Fluorine Compound Gases*. Proceedings of **Rome2004 NSS-MIC**, Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (Oct 2004).

^{vii} R. de Asmundis: *Application of gas chromatographic Analysis to RPC detectors for ATLAS Experiment at CERN-LHC*. In corso di pubblicazione.

^{viii} R. de Asmundis: *Online GAS analysis and diagnosis for RPC detectors in the ATLAS experiment*. Proceedings of the **X Pisa Meeting** "Frontier Detectors for Frontier Physics" (2006)