

שיטות להכנת תערובות של גזים באוויר בריכוזים
של חלקים-לביליון עד חלקים-למיליון
לכיוול מערכת ניסור

זאב כרפס, שמעון מלול, יפה פולווי, אבנר מתמור

ניסן תשנ"ב - מאי 1992

English title and abstract included



LEGAL NOTICE

This publication is issued by the Nuclear Research Centre - Negev, Israel Atomic Energy Commission. Neither the Nuclear Research Centre - Negev, nor its contractors, nor any person acting on their behalf or on behalf of the Israel Atomic Energy Commission

make any warranty or representation, express or implied, with respect to the accuracy, completeness, or usefulness of the information contained in this publication, or that the use of any information, apparatus, method or process disclosed in this publication will not infringe upon privately owned rights, or

assume any liability with respect to the use of, or for damages resulting from the use of any information, apparatus, method or process disclosed in this publication.

Mention of commercial products, their manufacturers, or their suppliers in this publication does not imply or connote approval or disapproval of the products by the Nuclear Research Centre - Negev or by the Israel Atomic Energy Commission.

הודעה משפטית

פרסום זה מטא לאור על-ידי הקריה למחקר גרעיני-נב, החודעה לאנרגיה אטומית של ישראל.

הקריה למחקר גרעיני - נב והפעלים מטעמה או בשמה, או מטעם החודעה לאנרגיה אטומית של ישראל או בשמה

אינם אחראים או ערבים, אחריות או ערבות כלשהי, במפורש או שלא במפורש, לדיוק, לשלמות ולשימושיות של המידע הכלול בפרסום זה או לכך שהשימוש בכל מידע, מכשיר, שיטה או תהליך הנוון בפרסום זה לא יפגע בזכויות פרטיות של אחרים,

ואינם מקבלים על עצמם כל התחייבות בגין ה- שימוש או נוקי השימוש בכל מידע, מכשיר, שיטה או תהליך הנוון בפרסום זה.

זכיון של מוצרים מסחריים, של יצרניהם או של ספקיהם בפרסום זה אין משמעו אישור המוצרים על-ידי הקריה למחקר גרעיני - נב או על-ידי החודעה לאנרגיה אטומית של ישראל.

This publication and more information about its subject matter may be obtained at the following address:

Scientific and Technical Information Department
Nuclear Research Centre - Negev
P. O. Box 9007
84 190 Beer-Sheva, ISRAEL

ניתן להשיג את הפרסום הזה וכן מידע נוסף בנושא הפרסום על-ידי פנייה לכתובת:

יחידת המידע
הקריה למחקר גרעיני - נב (קמ"ג)
ת"ד 9007

באר-שבע 84 190

שיטות להכנת תערובות של גזים באוויר בריכוזים של חלקים-לביליון עד חלקים-למיליון לכיול מערכת ניטור

זאב כרפס, שמעון מלול, יפה פולווי, אבנר מתמור

ניסן תשנ"ב - מאי 1992

תקציר

ברוח זה נסקרות השיטות הסטטיות והדינמיות המקובלות להכנת תערובות של גזים ואדים באוויר, בתחום הריכוזים שבין חלקים-לביליון (ppb) לחלקים-למיליון (ppm). דיוק בוכנת תערובות כאלו דרוש לכיול מכשירי ניטור וגלאים. השיטות להכנת התערובות נחלקות לשיטות דינמיות ושיטות סטטיות.

השיטות הדינמיות כוללות: מערכת עירבוב וזרימה דינמית, הזרקת נפח ידוע של גז למיכל עירבוב, מיהול אקספוננציאלי, שימוש בצינורית פרמיאציה ודיפוזיה, וכן שיחורר מבוקר של הגז מתהליך כימי או אלקטרוליטי. השיטות הסטטיות להכנת תערובות מבוססות על שקילת המרכיבים, מדירת לחצם החלקי או עירבוב נפחים ידועים.

בעבודה מוטברים העקרונות של השיטות ונצויין תחום הריכוזים בהם ניתן להשתמש בכל אחת. כמו-כן מובאות דוגמות מכיול של מכשיר מדידה IMS (ION MOBILITY SPECTROMETER), בעזרת תערובות של גזים שונים שהוכנו בשיטות אלו.

METHODS FOR PREPARATION OF MIXTURES OF GASES IN AIR AT THE PARTS PER-BILLION TO PARTS-PER-MILLION CONCENTRATION RANGE FOR CALIBRATION OF MONITORS

Z. Karpas, S. Melloul, Y. Pollevoy, and A. Matnor

May 1992

Abstract

Static and dynamic methods for generating mixtures of gases and vapors in air at the parts-per-billion (ppb) to parts-per-million (ppm) concentration range were surveyed.

The dynamic methods include: a dynamic flow and mixing system; injection of samples into large volumes of air; exponential dilution; permeation and diffusion tubes; and generation of the target gas by chemical reaction or electrolysis.

The static methods include preparation of mixtures by weighing the components, by volumetric mixing and by the partial pressure method.

The principles governing the utilization of these methods for the appropriate applications were discussed, and examples in which they were used to calibrate an ion mobility spectrometer (IMS) were given.

עמודתוכן העניינים

1	מבוא	1
1	סקירת השיטות הקיימות	1.1
2	תעריבת קנויה	1.2
3	שיטות דינמיות	2
3	מערכת עירבוב דינמי	2.1
3	מיהול אקספוננציאלי	2.2
3	הזרקה למיכל גדול	2.3
5	צינורית דיפוזיה - תיאוריה ופרקטיקה	2.4
5	צינורית פרמיאציה - תיאוריה ופרקטיקה	2.5
7	תגובה כימית ואלקטרוליזה	2.6
8	שיטות סטטיות	3
8	השיטה הוולומטרית	3.1
8	השיטה המנומטרית	3.2
8	השיטה הגרווימטרית	3.3
9	ניסויים ותוצאות	4
9	הכנת צינורית ריפוזיה וכיולה	4.1
10	הכנת צינורית פרמיאציה וכיולה	4.2
10	הכנת מערכת עירבוב דינמית, חד ורו-שלבית	4.3
11	מערכת הזרקה	4.4
11	כלי להקפאה-שאיבה-הפשרה - DMF	4.4.1
12	כלי עשוי מונל - HF	4.4.2
14	סיכום וריון	5
15	סימוכין	

1 מבוא

כיוול מערכות נניטור חומרים מסוכנים באוויר בתחום ריכוזים של חלקים לביליון (ppb) ער מאות חלקים למיליון (ppm) הוא נושא בעל חשיבות רבה. ררישה זו, למערכות נניטור רגישות, הולכת וגוברת עם ההחמרה בתיקני הבטיחות המתבטאת בהורדת ערכי הרמה הממוצעת המותרת (TWA-TLV) לחשיפת עובר במשך שמונה שעות עבודה, ורמת החשיפה הריגעיית המירבית (ceiling limit) המותרת לחומרים מסוכנים. אחת הבעיות המרכזיות בניטור חומרים מסוכנים היא המרדה הכמותית של ריכוזם באוויר. מאחר ומדובר בריכוזים נמוכים מאוד בתחום (ppm-ppb), יש בעייה לייצור תערובת של החומר באוויר בריכוז המתאים לשם כיוול מערכות הנניטור כך שהקריאה תהא מהימנה. אם מערכות הנניטור יורו על קריאה גבוהה מהריכוז האמיתי הדבר ישביח את העבודה שלא לצורך ויגרומ לנזק כלכלי, ומצד שני אם הקריאה תהא נמוכה מהערך האמיתי הדבר עלול להביא לחשיפה מיותרת של העובדים לחומרים המסוכנים.

לפיכך, הכיוול האמין הוא בעל חשיבות מכרעת בניטור החומרים המסוכנים אך הוא מהווה נושא מורכב ובעייתי. הבעייתיות כרוכה בקביעה מדויקת של הריכוזים ובקבלת החומר בריכוז קבוע, ידוע ויציב לאורך זמן. מובן מאליו שריכוז מרכיבי התערובת (גז + חומר מסוכן) צריך להיקבע בריזק העולה על דיזק המדידה של המכשיר המכוויל באמצעות התערובת הזו.

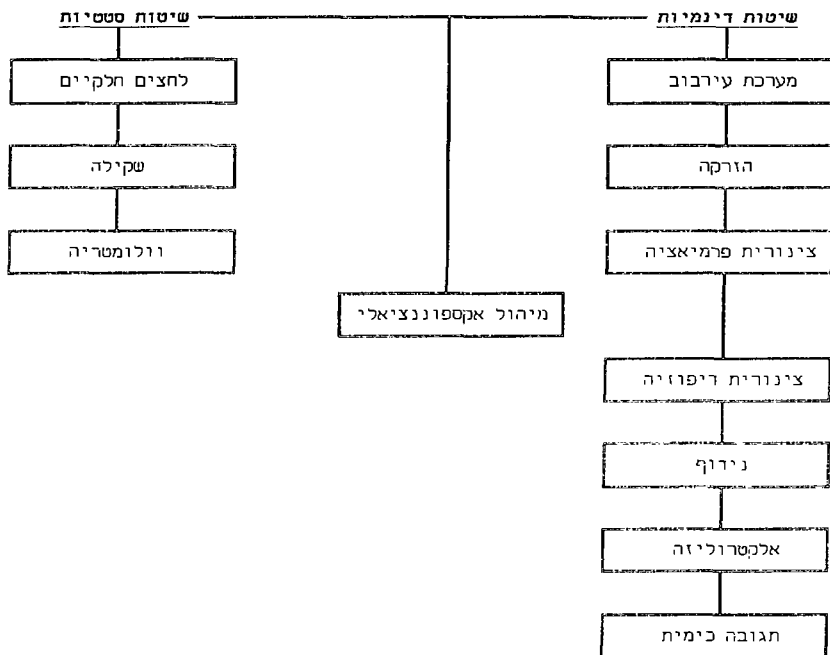
גורמים שונים יכולים להשפיע על יציבות הריכוז של התערובת המשמשת לכיוול המערכת. במערכות סטטיות קיימת אינטראקציה בין מרכיבי התערובת לבין רפנות הכלי, דהיינו החומרים עוברים תהליכי ספיחה/פליטה עם דופן הכלי וגורמים לקריאה של ריכוז נמוך או גבוה (אפקט זיכרון) מהריכוז האמיתי. אפקטים אלו ניתנים להקטנה על-ידי שימוש במערכות דינמיות. מערכות אלו מתוארות בפרוטרוט בהמשך העבודה.

1.1 סקירת השיטות הקיימות

יש צורך במציאת שיטות כהן ניתן לקבל ריכוזים קבועים, ידועים ויציבים של גזים ואדים במערכת דינמית בעלת זרימה דציפה, במיוחד בגלל שימושים הקשורים בזיהום אוויר והגיינה תעשייתית.

כיום קיימות שיטות רבות ומגוונות להכנת תערובות גזים. כל שיטה מנסה להתמודד בצורה זו או אחרת עם הבעיות הכרוכות בהכנת התערובת. מקובל לחלק את השיטות לשתי קבוצות עיקריות: שיטות דינמיות ושיטות סטטיות. תיאור סכימתי של השיטות הללו ניתן לראות בצויר 1. ישנן שיטות דינמיות נוחות, המאפשרות לקבל תערובת גז כלחץ נמוך, בכמות קטנה המספיקה לכיוול חי-פעמי של המכשיר. השיטות המקובלות כוללות מערכות לעירבוב דינמי, מיהול אקספוננציאלי, הזרקה של חומר בריכוז ידוע למיכל בעל נפח גדול כך שריכוזו כמעט ואינו מישתנה במשך זמן המדידה, צינורית ריפזויה וצינורית פרמיאציה הפולטות את ארי החומר בקצב ידוע, ואשר נמהלים באוויר נקי הזורם בספיקה ידועה. הבעייה המרכזית בכל השיטות הללו היא היעדר סטנדרט. בכל כיוול חי-פעמי של המכשיר מכינים תערובת גז חדשה ולכן בכל פעם ישנו הברל כלשהו בכיוול המכשיר, כמו-כן אין שום

אינדיקציה לגילוי הסטיות הללו בכיול. גם מי שמחזיק מערכת להכנת תערובת בשיטה דינמית, חייב לכייל את המיבשור מפעם לפעם באמצעות תערובות אשר הוכנו בגלילי לחץ. נפרט שלוש שיטות סטיות המשמשות להכנת תערובות סטנדרטיות בגלילי לחץ גבוה: השיטה הגרוויטרית, שיטת הלחצים החלקיים (או השיטה המנומטרית) והשיטה הוולומטרית.



ציוור 1 תיאור סכימתי של שיטות דינמיות ושיטות סטיות לייצור תערובות גזים.

1.2. תערובת קנויה

זוהי למעשה שיטת כיול סטית למחצה, המתבססת על כך שמיספר יצרנים של גזים לתעשייה או למעבדה מספקים תערובות מכוילות ומוכנות מראש. הבעייה העיקרית היא שמיספר התערובות מוגבל למדי, הן מבחינת המיגוון והן מבחינת תחום הריכוזים. למעשה, רק במיקרים מעטים ניתן למצוא תערובת מתאימה לצרכים המיוחדים. יתרה מזאת, בתחום הריכוזים הנמוכים המעניין אותנו, לא ניתן לשמור על יציבות התערובת למשך זמן, בעיקר בגלל ספיחה על פנות כלי האיחסון.

2 שיטות דינמיות

2.1 מערכת עירוב רינמי

במערכת זאת נמצא החומר הנכדק כגליל של גז רחוס, והגז הנושא בגליל אחר. כל גליל מחובר באמצעות ווסת-ספיקה וצינור אל מיכל עירוב. על-ידי כיוון ספיקות הגזים ניתן לקבל באופן רינמי את התערובת בריכוז הרצוי. שיטה זו מתאימה להכנת תערובות בריכוזים גבוהים יחסית, שכן קשה מאוד לערבב גזים ביחס של מיליון לאחר, כדי לקבל תערובת בריכוז של ppm. ניתן להוריר את ריכוז החומר על-ידי שימוש במערכת מיהול רב-שלבית, כאשר בכל שלב נימחל החומר בשיעור מתון יחסית. לדוגמה; על-ידי סיררה של שלושה מיהולים בשיעור 100:1 ניתן לקבל את החומר בריכוז של 1 ppm. מערכות כאלו ניתן לרכוש באופן מסחרי מיצרני גזים ותערובות או ניתן להרכיב מערכות כאלו באופן עצמאי.

2.2 מיהול אקספוננציאלי

מערכת אופיינית למיהול אקספוננציאלי מובאת בציור 2. המערכת כוללת כלי כנפח V, אשר בו נמצאים ארי החומר שריכוזם ההתחלתי הוא C_0 (ביחידות של ppm), ורכוז זורם אוויר נקי בספיקה של F_1 (ml/min). ביציאה מן המיכל, מוזרמת התערובת (אוויר, או גז נושא אחר, עם ארי החומר בספיקה של F_2 (ml/min) אשר שווה כמובן לספיקה F_1) אל מכשיר המדידה. ריכוז החומר יורר עם זמן ההזרמה, ולאחר זמן t (ביחידות של sec) הריכוז הרגעי C(t), ביחידות של ppm, הוא:

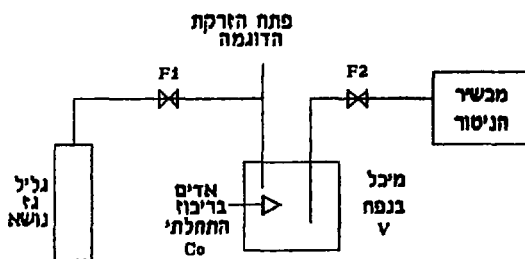
$$C(t) = C_0 \cdot e^{-(F_1/V)t} \quad [1]$$

בציור 3 מוצג גרף הממאר את ירידת ריכוז החומר עם הזמן, כאשר הפרמטרים של ההצגה הם: $C_0 = 10$ ppm, $V = 5000$ ml, $F_1 = 500$ ml/min (עקומה 1). יתרון שיטה זאת הוא שבסידרת מדידות אחת ניתן לקבל כיוול של המערכת לתחום ריכוזים רחב. חסרונותיה הן שהריכוז בכל רגע אינו ידוע ממדידה בלתי אמצעית וכמו-כן מישתנה ריכוז זה תוך כדי ביצוע המדידה.

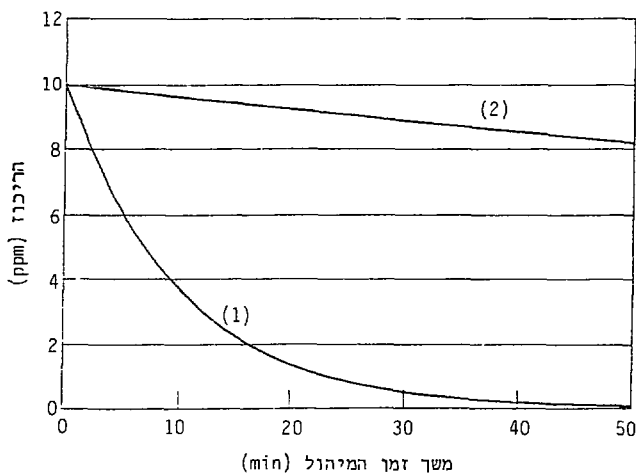
2.3 הזרקה למיכל גדול

הזרקה למיכל גדול הינה מיקרה פרטי של המערכת למיהול אקספוננציאלי, כאשר נפח המיכל גדול בהרבה מן הספיקה של הגז המוהל, כך שריכוז החומר כמעט ואינו מישתנה עם הזמן. במיקרה זה ניתן להניח בקירוב טוב, שבמשך זמן המדידה ריכוז החומר הוא קבוע. דוגמה לכך מובאת בעקומה 2 בציור 3, שחושבה בהנחה שספיקת הגז הנושא היא 20 ml/min. בדוגמה זאת, שינוי הריכוז במשך 20 דקות הוא פחות מ-10%. יתרון השיטה הוא בפשטותה, אך חסרונה הוא שיש צורך להכין תערובת חדשה לכל ריכוז. ניתן להתגבר על חיסרון זה, על-ידי כך שמזריקים את החומר במנות, כאשר אחרי כל מנה מבצעים מדידה. במיקרה כזה

ההנחה היא שריכוז החומר גדל כתוצאה מן ההזרקות אך אינו מישתנה בגלל הזרימה, כך שהריכוז מקביל לסכום המנות.



ציור 2 מערכת למיחול אקספוננציאלי, להכנת תערובת של גז באוויר.



ציור 3 תיאור ירידת ריכוז החומר עם הזמן, במערכת אופיינית למיחול אקספוננציאלי.

עקומה 1 $F_1 = 500 \text{ ml/min}$, $V = 5000 \text{ ml}$, $Co = 10 \text{ ppm}$

עקומה 2 $F_1 = 20 \text{ ml/min}$, $V = 5000 \text{ ml}$, $Co = 10 \text{ ppm}$

2.4 צינורית ריפוזיה - תיאוריה ופרקטיקה

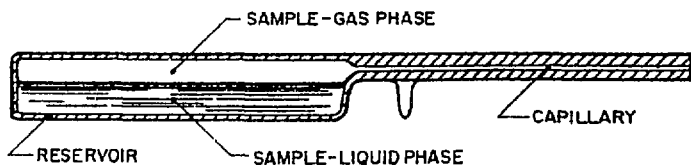
צינורית ריפוזיה מכילה חלק גלילי רחב יחסית, כמוראה בציור 4(a), בו מצוי החומר הנבדק במצב צבירה נוזלי, וצינורית קפילרית דרכה נפלטים אדי הנוזל. הצינורית פולטת כמויות קטנות של אדי הנוזל בקצב קבוע (ננוגרם ער מיקרוגרם לדקה) הנמהלות באוויר נקי הזורם בספיקה ירועה. צינוריות אלה נוחות ובטוחות לנשיאה של חומרים מסוכנים, מצויינות לשימוש חוזר, ריוקן גבוה והן מתאימות לחומרים שנקודת הרתיחה שלהם גבוהה מטמפרטורת החדר. שיטה זאת אינה מתאימה לחומרים בעלי נקודת רתיחה גבוהה בהרבה מטמפרטורת החדר, אשר נדרש יעבורם תחום ריכוזים הנע בין $10 \div 1000 \text{ ppm}$. גזים ואדים עוברים דיפוזיה בקצב קבוע, דרך צינור קפילרי בטמפרטורה ולחץ קבועים. קוטר הצינור הקפילרי, אורכו ולחץ האדים של החומר קובעים את קצב הפליטה עבור כל חומר באופן ספציפי. שינויים בלחץ האטמוספירי ובהרכב הגז הנושא ישפיעו אף הם על קצב הדיפוזיה. ניתן להעריך את קצב הדיפוזיה לחומר נתון על-ידי שימוש במישואה הבאה:

$$x = 1.90 \times 10^4 T D_o M(A/L) \{ \log P / (P-p) \} \quad [2]$$

כאשר, x הוא קצב הדיפוזיה T (ng/min), טמפרטורת האדים (במעלות K), D_o קבוע הדיפוזיה ב- 25°C ובלחץ של 1 אטמוספירה (cm^2/sec), M המישקל המולקולרי של החומר (ביחידות של g/mole), A זחך רוחבי של השטח הקפילרי (ביחידות של cm^2), L אורך צינורית הדיפוזיה (ביחידות של cm), P הלחץ האטמוספירי (ביחידות של torr), ו- p לחץ אדי החומר בטמפרטורת המדידה (ביחידות של torr). מן הנוסחה קל לראות כי ככל שיגדל אורך הצינור הקפילרי ויקטן קוטרו, כן יקטן קצב פליטת האדים. כמן כן, ככל שהחומר נדיף יותר והטמפרטורה בה נמצאת צינורית הדיפוזיה גבוהה יותר כן יגדל קצב הפליטה. בנוסף על-כך יקבע קצב הפליטה על-ידי מקום הדיפוזיה של החומר באוויר ומישקלו המולקולרי.

2.5 צינורית פרמיאציה - תיאוריה ופרקטיקה

צינוריות פרמיאציה משמשות בעיקר במיקרים שיש בהם צורך בקצב זרימה יציב מאוד המכיל עקבות של חומר מסויים (נוזל או מוצק) לכיול גלאי גזים. צינורית הפרמיאציה הינה אמפולה המכילה חומר ספציפי כאשר צירה האחד תחום ומצירה השני קיימת אפשרות התפשטות לאדים של החומר הנמצא בה כמוראה בציור 4(ב). ישנן גם צינוריות התחומות משני צדיהן כאשר הפרמיאציה מתבצעת דרך הדופן העשויה מטפלון או מחומרים פולימרים פלסטיים פרמיאבילים אחרים. החומר נמצא במצב של שיווי מישקל בפאזה של נוזל/אדים או מוצק/אדים בתוך האמפולה. בטמפרטורה נתונה, האמפולה תשחרר גז אחיד, יציב ומכוייל של החומר לתוך הגז הנושא, כאשר קצב הפרמיאציה אופייני לכל אמפולה.



(א)

Figure 1: Standard and/or High Emission Tubular Device

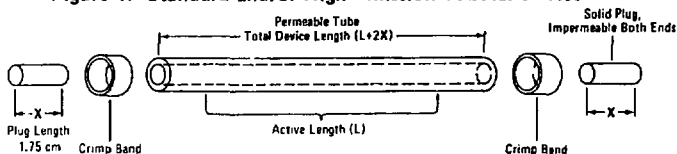


Figure 2: Low Emission (LE) Tubular Device

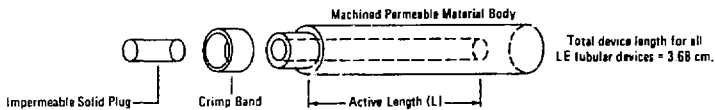
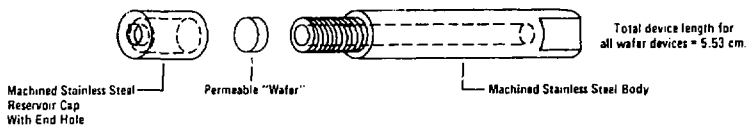


Figure 3: Wafer Device



(ב)

תיאור סכימתי של המיכנה של מקורות יציבים לאדים.

ציור 4

(א) צינורית דיפוזיה (מתוך עלון של VICI).

(ב) צינורית פרמיאציה מרגמים שונים (מתוך עלון של VICI).

מהמשוואה הבאה ניתן לחשב את קיצבי הפרמיאציה בטמפרטורה נתונה:

$$\log P_1 = \log P_0 + a(T_1 - T_0) \quad [3]$$

T_0 הינה טמפרטורת הייחוס, T_1 הטמפרטורה שבה נמצאת הצינונית, P_0 קצב הפרמיאציה בטמפרטורה T_0 , P_1 קצב הפרמיאציה ב- T_1 °C ו- a שווה ל-0.034. a הינו פונקציה של הגז והחומר הפרמיאבילי. הערך של 0.034 הינו ממוצע החפלות בתחום בין $0.027 \div 0.037$. הגיאומטריה של הצינונית חשובה מאוד בקביעת קצב הפרמיאציה. בטמפרטורה נתונה ועבור חומר נתון ככל שהצינונית ארוכה יותר ובעלת דפנות רקים יותר קצב הפרמיאציה יהיה גבוה יותר. לצינונית פרמיאציה יש אורך חיים אפקטיבי, הנע בין מיספר שבועות למיספר שנים, החלוי בכמות החומר המצוי בצינונית ובקצב דליפתו.

2.6 חגובה כימית ואלקטרוליוזה

ניתן לעשות שימוש בחגובות כימיות או חליליים אלקטרוליטיים לשיחרור מבוקר של גז, שהוא חוזר של אותן תגובות או חליליים. הבקרה של תגובה כימית קשה למדי, בעוד שהחליף אלקטרוליטי נשלט על-ידי כיוון עוצמת הזרם. רוגמה אופיינית לכך היא מערכת קטנה, וניירת לשיחרור מבוקר של כלור, מתוצרת 'Advanced Calibration Designs', Model 150, באריזונה. במערכת זו מוחקנת משאבה פנימית קטנה, המזרימה אוויר בספיקה קבועה של 500 ml/min, בעוד זרם חשמלי המועבר דרך אלקטרוליט (מלח כלוריד מומס) בתא האלקטרוליזה משחרר כלור באנודה. הכלור נישא על-ידי זרם האוויר ומתערבב עימו. על-ידי כיוון עוצמת הזרם החשמלי ניתן לשנות את ריכוז הכלור בתחום של 100 ppm. מיהול נוסף בזרם וקי של אוויר יכול להביא לקבלת ריכוזים נמוכים יותר מ-1 ppm. אחזקת המערכת מחייבת החלפה תקופתית של האלקטרוליט. המערכת חייבת להיות יציבה ובמצב ישר, שכן טיטול המערכת או הטייתה יגרמו להופעת בועות אוויר בתא האלקטרוליזה ושינוי תפוקת המערכת.

3 שיטות טסטיות**3.1 השיטה הוולומטרית**

כפי שציינו במבוא, כל השיטות הסטטיות רגישות מאוד לאינטראקציה שבין מרכיבי התערובת לבין חומרי המיבנה של כלי האיחסון. היות ומשך זמן האיחסון עלול להיות ארוך, יכולה בעייה זאת להחריף עם הזמן. בשיטה הוולומטרית, מכניסים את המרכיבים של התערובת בלתן אטמוספירי, באמצעות מזרק או בוכנה מכוילים לתוך שק ניילון המכיל את תערובת הגז. נפח כל מרכיב המוכנס לשק צריך להימדד בצורה מדויקת. הלחץ והטמפרטורה צריכים אף הם להיות מבוקרים היטב. התערובת הנוצרת בשק; נדחסת באמצעות מדחס מתאים לתוך גליל לחץ גבוה. שלב הרחיסה הינו שלב בעייתי ולכן השיטה אינה מאפשרת דיוק רב.

3.2 השיטה המנומטרית

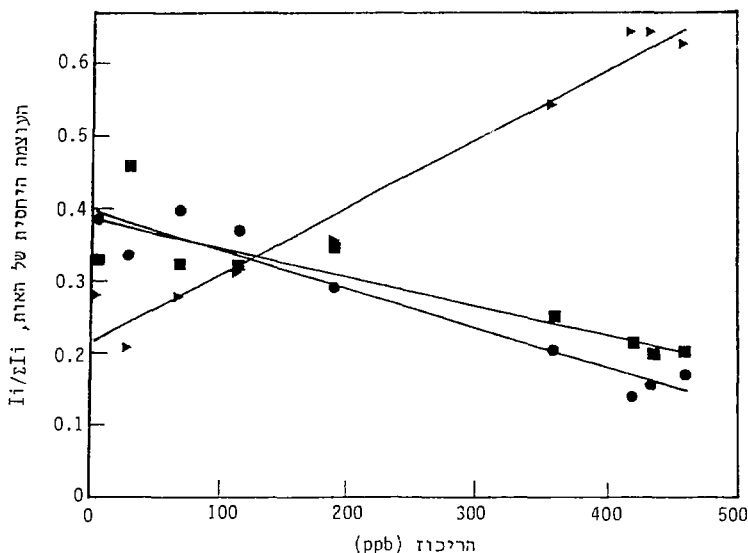
בשיטה המנומטרית, מודדים את שינוי הלחץ הכללי בגליל כתוצאה מהוספת מרכיב לתערובת, בטמפרטורה קבועה. בשל הרחיקנות הלא אידיאלית של הגזים, הלחצים החלקיים הינם רק קירוב גם לריכוז המולרי האמיתי של תערובת גזים אשר הוכנה בשיטה זו.

3.3 השיטה הגרווימטרית

בשיטה הגרווימטרית מכניסים את המרכיבים בזה אחר זה לתוך הגליל. לאחר הוספת כל מרכיב שוקלים את הגליל עם תכולתו על-מנת למצוא את תוספת המסה. כך מקבלים באופן ישיר את האחוז המישקלי (שאותו ניתן לתרגם לריכוז מולרי) של כל מרכיב. מדידת מסה הינה מדידה פיסיקלית מדויקת ביותר, לכן שיטה זו מדויקת מאוד גם בלחצים גבוהים. על מנת להשיג דיוק, יש לצמצם למינימום את כל מקורות השגיאה הקיימים במערכת. אחר ממקורות השגיאה הוא הגליל. בנוסף לטיפול הפנימי, על הגליל לעבור גם טיפול חיצוני, כדי לוודא עזישקל הגליל לא ישחנה במהלך הכנת התערובת. מאחר והגליל כבר מאוד בהשוואה למישקל הגז המוכנס פנימה, נדרשים מאזניים המאפשרים שקילה של כמה עשרות קילוגרם בדיוק של כמה עשרות מיליגרם. מישקל המרכיב הקל ביותר צריך להיות גבוה בהרבה משגיאת המדידה של המאזניים. בשל קביעת הגבול התחתון של המישקל משיקולי שגיאת המדידה, אין אפשרות להכין כל תערובת בריכוז נמוך במהילה אחת. ברוב המיקרים יש להכין תערובת בריכוז גבוה ולבצע מיספר מהילות כדי לקבל ריכוז נמוך יותר.

4 ניסויים ותוצאות**4.1 הכנת צינורית ריפוזיה וכיולה**

הוכנה צינורית ריפוזיה מזכוכית פיירקס העשויה ממיכל באורך 80 mm וקוטר 10 mm. אל המיכל חובר צינור קפילרי באורך 150 mm וקוטר פנימי 0.5 mm. ברופן המיכל היה פתח שרכבו הוכנס החומר הנברק (לרוגמה ברום), בנפח שלא עלה על כשליש מניפוחו של המיכל. לאחר הכנסת החומר נסגר הפתח באמצעות פקק העשוי מחומר אינרטי או ניפוח זכוכית. כיוול הצינורית נעשה על-ידי שקילה של הכלי מיספר פעמים, במאזניים אנליטיים, בהפרישי זמן מרורים המאפשרים חישוב של קצב הדיפוזיה כפונקציה של הזמן. עבור חומר פחות נריף נעשה שימוש בצינורית קפילרית קצרה יותר. מכשיר המדידה ששימש לביצוע המדידות היה גלאי גזים המכוסס על מדידת המוביליות של יונים הנעים דרך תווך גזי בלחץ אטמוספירי, בשרה חשמלי (ION MOBILITY SPECTROMETRY - IMS). תיאור מפורט של התוצאות, הכימיה בפאזה גזית של ברום והמסקנות, מובא בסימוך 2. לשם הבהרת הנושא, מוצג כציור 5, היחס שבין יון הברומיד ויון הטרברימומיד לסיכום העוצמות של שני יונים אלו, כפונקציה של ריכוז ארי הברום.



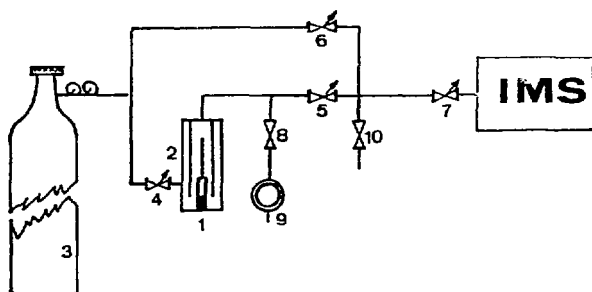
ציור 5 עקומת כיוול של יחסי השיאים שבין יון הברומיד ויון הטרברימומיד לסיכום העוצמות של שני היונים אלו, כפונקציה של ריכוז ארי הברום הניפולטים מצינורית הדיפוזיה.

4.2 הכנת צינורית פרמיאציה וכיולה

הוכנה צינורית פרמיאציה מצינור העשוי טפלון פרמיאבילי באורך 120 mm , קוטר פנימי 5 mm ועובי דופן 0.6 mm . צירה האחד של הצינורית נחתם עם פקק טפלון ומערכת 'SWAGelok' העשויה פל"מ. החומר הניברק (ברום) הוכנס לתוך הצינורית כך שניפוח היווה כמחצית מנפח הצינורית. צידה השני של הצינורית נחתם באותו אופן. כיול הצינורית נעשה על-ידי שקילה מיספר פעמים, במאזניים אנליטיים, בהפרשי זמן מרורים המאפשרים חישוב קצב הפרמיאציה כפונקציה של הזמן.

4.3 הכנת מערכת עירבוב דינמית, חר ורו-שלבית

תיאור סכימתי של מערכת זאת מובא בציור 6. במערכת זו זרם גז נקי המעמש למיהול אדי החומר הניפלטים מרמקור (צינורית פרמיאציה או צינורית דיפוזיה) ונשיאתם לתוך מכשיר המדידה. כאשר ריכוז היעד של אדי החומר הוא נמיך, לא ניתן להגיע לריכוז הנדרש במיהול יחיד. כמיקרה כזה מפוצל זרם הגז עם אדי החומר לשני חלקים: חלק אחד נפלט מן המערכת, והחלק השני נימהל על-ידי זרם גז נקי שני. שינוי יחס ספיקות הזרימה של הגז הנקי ועל הזרם הטעון באדי חומר מאפשר קבלת תערובת כתחום ריכוזים רחב. לרוגמה, נניח שכזרם הגז הראשון הספיקה היא 500 ml/min וריכוז אדי החומר 10 ppm , והריכוז הדרוש הוא 0.01 ppm . ניתן לפצל את הזרם הזה לזרם של 10 ml/min ולמהול אותו בזרם גז נקי שני של 990 ml/min , וכך לקבל את הריכוז הרצוי, תוך שימוש בכמויות סבירות (1500 ml/min) של גז נקי. במיהול חד-שלבי, כמות הגז הנקי הנדרשת גבוהה פי יותר משלושים (50 l/min).



ציור 6 תיאור סכימתי של מערכת עירבוב דינמית דו-שלבית.

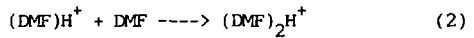
1. צינורית דיפוזיה; 2. כלי העירבוב;
3. גליל גז דחוס; 4×8 . ווסתי ספיקה;
9. מד-ספיקה (WET TEST METER);
10. ברז לשיחרור עורפים.

4.4 מערכת הזרקת

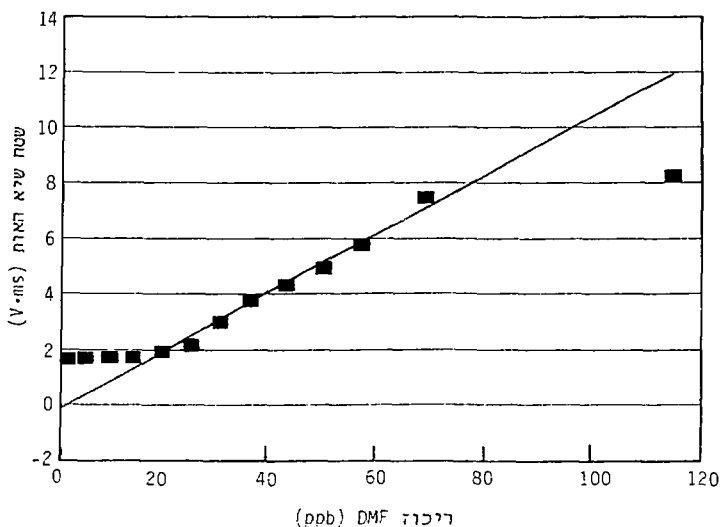
כאמור לעיל, מערכת ההזרקה מבוססת על הכנסת נפח ידוע של אדי חומר לתוך מיכל בנפח גדול בהרבה, והזרמת גז נושא, בספיקה ירועה ונמוכה ביחס לנפח המיכל, וריגומו במכשיר המדידה. גם בניסויים אלו שימש מכשיר IMS לביצוע המדידות. שתי רוגמות לתוצאות המתקבלות במדידות אלו מובאות להלן.

4.4.1 כלי להקפאה-שאיבה-הפשרה - DMF

דימתיל פורמאמיד (DMF) הוא סולבנט בעל שימוש רחב בתעשייה הכימית. ערכי הרמה הממוצעת המותרת (TWA-TLV) לחשיפת עובר במשך שמונה שעות עבודה הינם 10 ppm במגע עם העור. בטמפרטורת החדר, DMF הינו נוזל בעל לחץ אדים של כ-0.4 torr. לוקחים כ-5 ml מה-DMF הנוזלי לתוך כלי זכוכית הסגור מצידו האחד עם שסתום ומצידו השני עם ספטום. הכלי שמכיל את ה-DMF מוקפא באמבט חנקן נוזלי, ונשאב בוואקום. לאחר מכן מחממים את ה-DMF הקפוא לטמפרטורת החדר, כאשר התהליך, הקפאה-שאיבה-הפשרה, מבוצע שלוש פעמים. דרך הספטום מחזירים מחט המחוברת למזרק Gas tight מתוצרת המילטון המאפשר דיגום כמותי ומרויך של אדי ה-DMF. כאשר מחיכים את המחט מהספטום, אוויר מהחדר נכנס לתוך המזרק כך שמושג שיווי מישקל בלחץ שבתוך המזרק ובחדר. התכולה של המזרק מוזרקת לתוך זרם של אוויר מטוהר הזורם בקצב של 800 ml/min לתוך מערכת מיהול. זרם האוויר המטוהר המכיל את אדי החומר מעורבב בתוך מיכל שניפחו 1 25, שכמות ה-DMF שמזריקים למיכל מיהול בנפח של 1 25 תרא יסית ללחץ אדי החומר מחולקת בלחץ האטמוספירי. חומר זה, DMF, עובר פרוטונציה מהירה בעת היינון במכשיר ה-IMS, והיונים הנוצרים יכולים לעבור תגובה נוספת ליצירת דימר עם פריטון:



היחס בין כמות יוני המונומר לכמות יוני הדימר תלוי כמובן בריכוז אדי ה-DMF, שכן כמות יוני המונומר תלויה בחזקה הראשונה של הריכוז ואילו כמות יוני הדימר תלויה בחזקה השנייה של הריכוז. תוצאות המדידה של עוצמת אות הדימר בריכוז אדי ה-DMF מוצגות בצירוף 7.



ציר 7 דוגמה של גרף ביולד ה-IMS עבור דימתיל פורמאמיד (DMF) בשיטת ההזרקה. עוצמת האות של $(DMF)_2H^+$ כנגד ריכוז DMF.

4.4.2 כיוול עשוי מונל - HF

חומצה הידרופלואורית, HF, היא בעלת שימוש נרחב בתעשייה הכימית ומשמשת לחריטה בתעשייה המיקרואלקטרונית. הרעילות של החומר גבוהה, וערכי הרמה המירבית המותרת (CEILING) לחשיפת עובר הינה 3 ppm. ה-HF הינו חומר קורוזיבי מאוד היכול להזיק לחומרי מיבנה ולציוד. בניגוד לשאר התרכובות שהוזכרו כאן HF אנהירי לא ניתן להחזקה בכלי זכוכית לכן השיטות המתוארות אינן שימושיות במיקרה זה. השיטה בה הוכנה התערובת התבססה על שימוש בכלים העמידים ל-HF. כלי עשוי מונל, בעל נפח 324 ml נשאב כוואקום ומולא עם HF אנהירי (מגליל 60 קנוי) בלחץ של 72 torr. אוויר הוכנס לתוך הכלי כך שהלחץ בתוך הכלי השתווה ללחץ האטמוספירי (720 torr). התקבלה תערובת של HF (10% ניפחי) עם אוויר. באמצעות מזרק אטום לגז, נלקחה דגימה בנפח של כמה עשיריות מ"ל והוזרקה לתוך המיכל הגדול, שנפחו 1 25. כל עשירית מ"ל של התערובת אקוויולנטית לפיכך לריכוז של 0.4 ppm ניפחי. גרף המראה את ספקטרום המוביליות של HF באוויר מובא בציר 8 (א) ושינוי עוצמת האות, כפי שנימדד על-ידי מכשיר ה-PT-IMS, כפונקציה של ריכוז ה-HF מוצג בציר 8 (ב). ניתן לראות שתגובת המכשיר הינה ליניארית בתחום הריכוזים עד 5 ppm, ולאחר מכן מתחילה המערכת להיכנס לרוויה, ואין שינוי בעוצמת האות עם הגדלת הריכוז.

6 איפיון UF_4 באמצעות XRD

טכניקת ה-XRD איפשרה לנו לברוק גם איכות ה- UF_4 מתהליך הפלואורינוציה של UO_2 . בדיקת הספקטרום המתקבל מראה התאמה מצויינת למדווח בספרות (סימוך 2, file 32-1401, ראה גם נספח 1) לתרכובת UF_4 ללא מי-גבש (anhydrous).
 נזכיר שבספרות מרווח על תרכובות מהטיפוס $UF_4 \cdot nH_2O$ כאשר $n=0.75; 2.50; 1.00; 1.50$ ולכל אחת מהתרכובות ספקטרום שונה. רבר זה מאפשר קביעה של מספר מולקולות מי-הגבש. גם כאן, בא לביטוי היתרון של השימוש בטכניקת XRD לאיפיון UF_4 על-פני השיטות האנליטיות הקלאסיות. קביעת מי-גבש בתרכובות אלה מעוררת בעייה של חימצון ופירוהידרוליזה (סימוך 3). לעזמת זאת טכניקת ה-XRD מהירה ולא-הרסנית.
 בטבלה 4 מסוכמים הנתונים עבור תרכובות UF_4 השונות תוך ציון ערכי d של הקווים בעלי העוצמה החזקים ביותר.

טבלה 4 סיכום נתוני קרני-x עבור תרכובות UF_4 כחלות במי-הגבש.

החומר	ערכי d של הקווים החזקים			מס' כרטיס*
$UF_4 \cdot 0.75 H_2O$	4.23	2.01	3.67	10-95
$UF_4 \cdot 2.5 H_2O$	8.45	2.02	4.38	11-623
$UF_4 \cdot H_2O$	4.23	2.01	4.06	19-1387
$UF_4 \cdot 1.5 H_2O$	2.02	2.85	1.16	8-25
UF_4 (anhydrous)	4.22	3.73	3.95	32-1401

* - על-פי סימוך 2.

5 סיכום ודיון

תערובות הגזים לכיול בגליל לחץ מאפשרות סטנדרטיזציה בכל התחומים המצריכים מדידת ריכוזי גזים. למרות המאמצים הרבים המושקעים מזה כמה עשרות שנים, אין עדיון מענה לכל הבעיות הצצות בבואנו להכין תערובת קליברציה בגליל לחץ. משום שאין טכניקה הנותנת פיתרון מלא לבעיית הספיחה ועדיין קשה מאוד לקבל תערובות גזים ברמות ריוק גבוהות הרי שאין מנוס משימוש במערכת דינמית המקטינה באופן משמעותי את האפקטים הללו. במערכת זו ניתן לקבל באופן דינמי את התערובת בריכוז הרצוי. כאשר רוצים להכין תערובות בריכוזים גבוהים יחסית, ניתן להוריד את ריכוז החומר על ידי שימוש במערכת מיהול רב-שלבית, כאשר בכל שלב נימהל החומר, עם אוויר נקי, בשיעור מתון. לעומת זאת, כאשר רוצים להכין תערובות בריכוזים נמוכים אין צורך במיהולים רבים ומיהול חד-שלבי מספיק כדי להגיע לריכוז הרצוי. מיספר התערובות המשמשות לכיול המוצע על-ידי יצרני הגזים העיקריים הוא מוגבל למדי, הן מבחינת המיגוון והן מבחינת תחום הריכוזים. לכן, היכולת והמיומנות להכין צינוריות דיפוזיה ופרמיאציה באופן עצמאי היא בעלת משמעות מכרעת בהכנת תערובות של גזים באוויר לכיול מערכות ניטור. יתרה מזאת, רק על-ידי רכישת ניסיון ממשי בהכנת תערובות בריכוזים נמוכים מ-ppm ניתן ללמוד את הבעיות, ולהתוות ררכים לפתרונן. בעבודה זו סקרנו את השיטות העיקריות והבאנו דוגמות מעשיות ממדידות שבוצעו במעבדתנו למדידת ארי חומרים ברמות של עשרות ppb עד עשרות ppm.

referenceסימוכין

1. ז' סביון, תערובות גזים לקליברציה של מיכשור ניטור ומיכשור אנליטי, כימיה, עמוד 48, דצמבר 1990.
2. Z. Karpas, Y. Pollevoy and S. Melloul, Determination of air in bromine by ion mobility spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 249 (1991), 503-507.

