

# 色谱法监测多级雪崩室工作气体中 有机蒸汽的浓度

徐芷菁 朱永生 张润华 赵平德

(中国科学院高能物理研究所)

## 摘 要

报导了色谱仪监测氩气中有机蒸汽(苯、丙酮、三乙胺)浓度的方法。利用标准量的液体进样建立样品量-色谱峰高的定量曲线。测量多级雪崩室工作气体的色谱峰高,与定量曲线比较求得其中有机蒸汽的浓度。测量结果表明,利用一个简单的气体混合系统,可获得浓度稳定性很高的多级雪崩室混合气体。

## 一、引 言

七十年代末期发展起来的多级雪崩室<sup>[1]</sup>可以对单个紫外光子探测定位,并有相当高的探测效率。这一特性在高能物理实验中的应用之一是用来测量高速带电粒子在介质中产生的契伦科夫环象的半径,从而确定带电粒子的飞行方向和速度<sup>[2]</sup>。多级雪崩室的工作气体一般是二元混合气体,主要成分是惰性气体,常用氩气。另一种成分含量仅百分之几,为光电阈能较低的有机蒸汽,如苯、丙酮、三乙胺、酒精等。它们的光电阈能决定了多级雪崩室可探测的紫外光子的最大临界波长,它们在混合气体中的浓度 $\alpha$ 对室的放大系数有明显的影晌<sup>[3]</sup>。为了使多级雪崩室具有稳定的放大系数,必须保证浓度 $\alpha$ 有很高的稳定性。为此我们用色谱仪对多级雪崩室的工作气体进行间歇监测,得到其中有机蒸汽的色谱峰,与已标定好的样品量-色谱峰高定量曲线比较求得有机蒸汽在氩气中的浓度 $\alpha$ ,比较不同时刻测到的色谱峰高则可求出浓度的不稳定性 $\Delta\alpha$ 。

## 二、定量曲线的建立

### 1. 仪器和流程

采用北京分析仪器厂生产的 *sp-2305* 型色谱仪作样品分析,双柱式流路系统。热导池钨丝阻值  $50 \Omega/20^\circ\text{C}$ 。记录仪满刻度  $1 \text{ mV}$ 。

载气经充填硅胶和  $5 \text{ \AA}$  分子筛的干燥器脱水。样品进入色谱柱分离后,用热导池检测器进行测定。色谱分析流程见图 1。

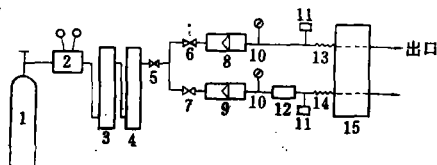


图1 色谱分析流程图

1 载气瓶; 2 减压阀; 3 硅胶干燥管; 4 5 Å 分子筛干燥管; 5 载气关闭阀; 6, 7 流量调节阀; 8, 9 转子流量计; 10 压力表; 11 液体样品注入口, 12 气体样品注入口(六通阀); 13, 14 色谱柱; 15 热导池

## 2. 主要实验条件的选择

### (i) 载气和色谱柱

多级雪崩室工作气体为有机蒸汽和氩的混合物, 我们选用北京氧气厂生产的纯度 99.99% 的氩气作载气, 这样混合气体经过色谱柱后只得到有机蒸汽的一个色谱峰, 便于分析定量。只需要分析混合气体中的一种成分使得色谱柱选择的问题简单化了, 选用处理老化过的石英砂柱 ( $\phi 3\text{mm} \times 2\text{m}$ ) 能有效地防止有机蒸汽在柱中的吸附, 石英砂的粒度 60—80 目。

### (ii) 柱温和载气流速

柱温主要影响色谱峰高。利用高的柱温, 峰高增大且峰形变窄, 有利于用峰高定量。经过试验, 在氩-丙酮和氩-苯混合气体的分析中, 我们选用柱温  $130^\circ\text{C}$ , 载气流速 38.7 毫升/分, 电桥电流 120mA。结果测得每毫克丙酮的色谱峰高为 197cm。多级雪崩室混合气体中有机蒸汽的浓度一般在 6% 以下。以氩-丙酮混合气为例, 用六通阀取 1 毫升气样 (压力 1 atm), 并设丙酮浓度  $\alpha = 1\%$ , 则丙酮体积 (同在 1 atm 条件下) 是 0.01 毫升, 相应的重量是 0.024 毫克, 色谱峰高约 4.7 cm。这样的灵敏度已满足我们的需要。对氩-三乙胺混合气体的分析而言, 由于三乙胺分子量较大, 需选用较高的柱温和较大的载气流速。经过试验, 我们发现柱温  $300^\circ\text{C}$ , 载气流速 85.7 毫升/分的条件下可获得较理想的色谱图。

### (iii) 热导池桥流

柱温和载气选定后, 影响灵敏度的主要因素是热导池的电桥电流。桥流大则灵敏度高。但过高的桥流会导致基线不稳, 甚至将热丝烧断, 因此选择适当的桥流十分重要。我们分析氩-苯和氩-丙酮混合气体时, 检测室温度为  $130^\circ\text{C}$ , 桥流选为 120 mA。当进行氩-三乙胺混合气的分析, 由于柱温升高到  $300^\circ\text{C}$ , 检测室温度也选为  $300^\circ\text{C}$ , 相应地桥流必须降低以防止热丝烧毁, 我们选定的桥流为 90 mA, 经多次试验发现色谱分析能正常稳定地进行。

表 1 中列出了进行氩-苯, 氩-丙酮和氩-三乙胺混合气体色谱分析时的实验条件, 以及 1 毫克有机蒸汽 (苯、丙酮、三乙胺) 在记录仪无衰减 ( $K = 1$ ) 时的峰高。进行一次分析的时间 (分析周期) 约两分钟。

## 3. 定量曲线

采用苯、丙酮、三乙胺的分析纯液体试剂作为标准, 用微量注射器 (上海注射器三厂生产, 误差  $< \pm 5\%$ ) 进样, 按表 1 所列的色谱分析条件, 测出峰高与样品量的关系曲线。所

表 1 有机蒸汽-氩混合气体的色谱分析条件载气 99.99% 氩，  
色谱柱为粒度 60—80 目的石英砂柱  $\phi 3 \times 2000$

分析气样	柱温 $^{\circ}\text{C}$	检测室温度 $^{\circ}\text{C}$	汽化室温度 $^{\circ}\text{C}$	载气流速 毫升/分	桥流 mA	每毫克有机蒸汽 样品对应的 峰高 cm	出峰时间秒
氩-苯	130	140	140	38.7	120	112	30
氩-丙酮	130	140	140	38.7	120	197	30.5
氩-三乙胺	300	300	310	85.7	90	97.4	32

用试剂的性质列于表 2。三种试剂的密度取表 2 给出的中值。由于作分析时温度都在  $20^{\circ}\text{C}$  左右，故温度对试剂密度的修正很小不予考虑。表 2 中试剂的含量不到 100% 已作了修正。

表 2 试剂的性质

试剂	纯度	分子量	$20^{\circ}\text{C}$ 时的比重( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	含量(%)	生产工厂
苯	分析纯	78.11	0.8777—0.8791	>99.5	北京化工厂
丙酮	分析纯	58.08	0.789—0.791	>99.5	北京酒精厂
三乙胺	分析纯(二级)	101.19	0.7260—0.7290	>99.0	北京化工厂

所得到的实验数据及误差列于表 3，由此得到图 2 所示的定量曲线。可见在我们的

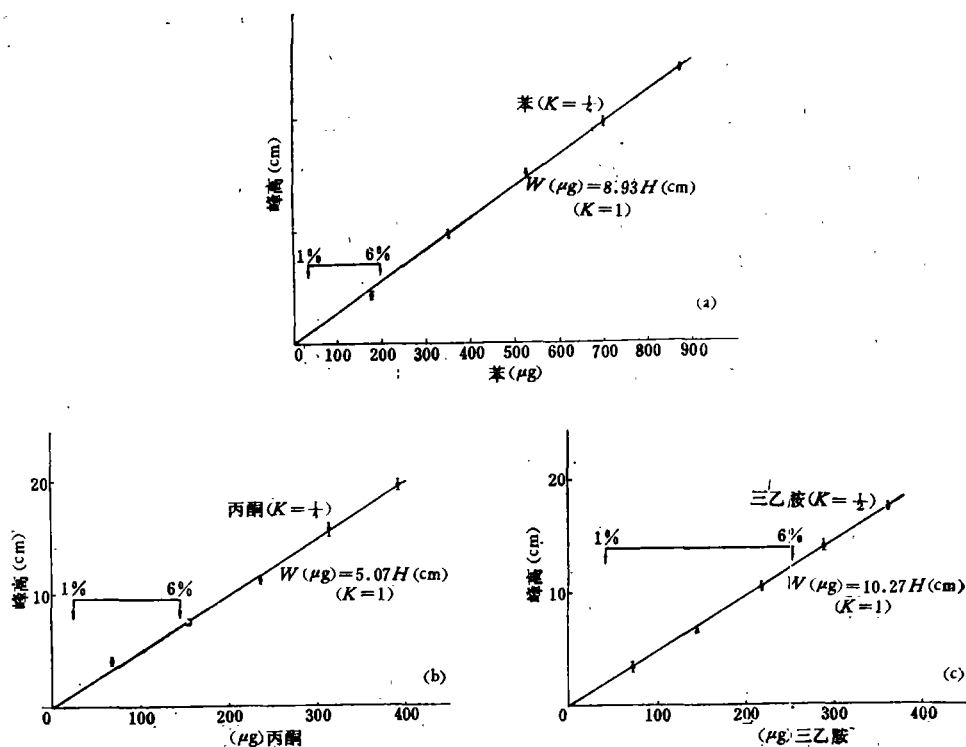


图 2 苯(a)、丙酮(b)、三乙胺(c)的定量曲线

表3 苯、丙酮、三乙胺色谱峰定量曲线的实验数据  
(色谱分析条件见表1)

苯 ( $K = \frac{1}{4}$ )	取样体积 $\mu\text{l}$	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	重量 $\mu\text{g}$	175	350	524	699	874
	峰高 cm	$4.2 \pm 0.2$	$9.7 \pm 0.3$	$15.0 \pm 0.3$	$19.6 \pm 0.4$	$24.4 \pm 0.2$
丙酮 ( $K = \frac{1}{4}$ )	取样体积 $\mu\text{l}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
	重量 $\mu\text{g}$	78.6	157	236	314	393
	峰高 cm	$4.0 \pm 0.3$	$7.5 \pm 0.3$	$11.2 \pm 0.2$	$15.6 \pm 0.6$	$19.5 \pm 0.5$
三乙胺 ( $K = \frac{1}{2}$ )	取样体积 $\mu\text{l}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
	重量 $\mu\text{g}$	72.0	144	216	288	360
	峰高 cm	$3.4 \pm 0.5$	$6.6 \pm 0.2$	$10.6 \pm 0.3$	$14.1 \pm 0.4$	$17.6 \pm 0.3$

注:  $K$  指记录仪的衰减因子。峰高均为五次以上测量结果的平均值。

进样量范围内,峰高与进样量有很好的线性关系。图2中还标出了,在1 atm, 20°C 条件下,取1毫升的氩-苯、氩-丙酮和氩-三乙胺混合气体时,浓度  $\alpha = (1-6)\%$  所对应的苯、丙酮和三乙胺的量。 $\alpha = (1-6)\%$  是多级雪崩室工作气体中有机蒸汽浓度的范围,我们作出的定量曲线足以包容这一范围。

定量曲线的实验测量误差的最主要来源是微量注射器本身的精度为  $\pm 5\%$ , 尤其当进样量少时,其相对误差更为明显。平均地说,利用这些定量曲线确定的进样量的精度大约是  $5\%$ 。

### 三、多级雪崩室工作气体中有机蒸汽浓度的监测

我们的多级雪崩室工作气体供气系统的流程见图3。钢瓶氩气(纯度99.99%)经过减压阀和稳压阀后,压力维持在0.2 bar左右,在充填变色硅胶和5 Å 分子筛的干燥器中除去残余水分,氩气分两路A、B进入混气室。混气室浸没在恒温水浴内,其温度保持恒定值  $T_c$ 。A路氩气从混气室底部的液态丙酮(苯、三乙胺)中鼓泡,在区域K内获得氩和

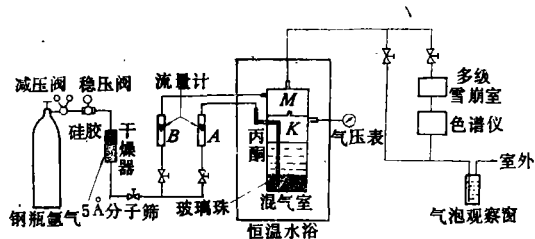


图3 多级雪崩室气体混合装置流程图

丙酮(苯、三乙胺)的混合气体,其中丙酮(苯、三乙胺)的浓度等于温度  $T_c$  时的饱和蒸汽压  $P_s$  与室内总压力  $P$  的比值。在区域M内由于B路氩气的冲稀浓度降低。调节温度  $T_c$  以及A、B两路气体的流量,容易获得所要求的浓度,且浓度值可在相当大的范围内变化。混合气体流过多级雪崩室后即进入色谱仪作分析定量。气路末端用硅油观测泡与外界隔绝以保持气密,并便于观测。

用 1 毫升定量管取出样品气体进行色谱分析,分析条件即表 1 所列,得到有机蒸汽的色谱峰。峰高与定量曲线比较,通过下述简单计算即可求出样品气体中有机蒸汽的浓度。

实际气体的状态方程为

$$PV = n\alpha RT$$

其中  $n$  为克分子数,  $\alpha$  为气体压缩因子,对于一个大气压,室温的通常实验条件,  $\alpha$  非常接近于 1。如从定量曲线求得 1 毫升混合气体中有机蒸汽的含量为  $W$  克, 则其对应的体积为

$$v = \frac{TnR}{P} = \frac{WTR}{MP} = 82.0567 \frac{WT}{MP} \text{ (毫升)},$$

其中  $P(\text{atm})$ 、 $T(^{\circ}\text{K})$  为实验条件下的压力温度值,  $M$  为有机蒸汽的分子量。如  $v$  的单位取为毫升, 则混合气体中有机蒸汽的浓度由下式求出:

$$\alpha = v \text{ 毫升}/1 \text{ 毫升} = v.$$

文献[3]中多级雪崩室的工作气体是氩-丙酮和氩-三乙胺,其浓度值即是用上述方法求得的。

对于浓度一定的混合气体,在同样色谱分析条件下,测量不同时刻的色谱峰高,可以确定混合气体内有机蒸汽浓度的不稳定性。图 4 是多级雪崩室工作气体(氩-三乙胺)在不同时刻测到的色谱峰,浓度  $\alpha = 3.81\%$ 。峰值的差异非常小,对应的浓度的不稳定性  $\Delta\alpha$  约为  $\pm 0.012\%$ 。应当指出,浓度  $\alpha$  的精确度仅为 5% 左右,这是因为标定定量曲线时

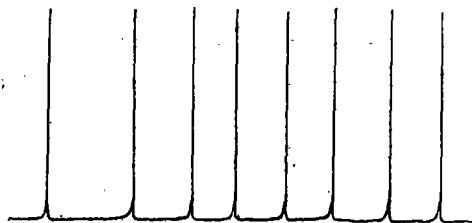


图 4 氩-三乙胺混合气色谱图

三乙胺浓度  $\alpha = 3.81\%$  浓度不稳定性  $\Delta\alpha = \pm 0.012\%$  (色谱分析条件见表 1)

表 4 氩-三乙胺混合气体中三乙胺的浓度及其稳定性(色谱分析条件见表 1)

浓度 $\alpha(\%)$	0.98	1.51	1.77	2.72	3.00	3.37	3.81	4.89
浓度的不稳定性 $\Delta\alpha(\%)$	0.013	0.018	0.012	0.009	0.016	0.011	0.012	0.007

微量注射器的误差引起的。但对多级雪崩室工作气体进行色谱分析时,用六通阀所取气样的量是固定的,所以浓度的不稳定性  $\Delta\alpha$  可以更精确地测定。从多级雪崩室的运行来说,浓度的稳定性高有更重要的意义。表 4 列出氩-三乙胺混合气体不同浓度下的  $\Delta\alpha$  测量值。由表可知,在所列的浓度范围内,浓度的稳定性优于  $\pm 0.02\%$ 。

#### 四、结 语

由于多级雪崩室工作气体是氩和有机蒸汽的二元混合气体,用氩作载气,色谱分析时

仅得到一个单独的色谱峰,从进样到出峰的时间仅半分钟左右,分析周期为两分钟,因此分析手续极为简单。利用标准量的有机液体试剂来建立定量曲线,这一步骤对于分析条件的要求很松,即使色谱分析的条件不可能维持长时间的稳定,我们也能很快地建立定量曲线,以此求得混合气体中有机蒸汽的浓度。因此我们的方法具有简单、灵活、快速、适应性强的特点,又有适当的精度。对多级雪崩室混合气体间歇监测的结果表明,利用我们的气体混合系统,可获得浓度稳定性很高的混合气体,满足多级雪崩室的需要。我们这里采用的气体混合系统和气体浓度的色谱分析监测方法,对于使用二元甚至三元混合气体的探测器如光电离正比闪烁室<sup>[4]</sup>,多丝正比室和漂移室,只要稍加修改,也是完全适用的。

卢新华、李晓光同志给予许多帮助,作者表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] A. Breskin et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **161**(1979), 19.
- [2] G. Charpak et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **164**(1979), 419.
- [3] 朱永生等, 多级雪崩室性能研究, *高能物理与核物理*, **5**(1981), 558.
- [4] G. Charpak et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-27, No. 1(1980), 204.

## MONITORING THE CONCENTRATION OF ORGANIC VAPOUR IN MSC BY CHROMATOGRAPHY

XU ZHI-QING    ZHU YONG-SHENG    ZHANG RUN-HUA    ZHAO PING-DE

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

We have reported a method of monitoring the concentration of organic vapour in MSC by chromatography. Using standard samples of liquid, the standard curves of samples-chromatogram peaks are established. Then the chromatogram peak height in the worked gas of MSC are measured, and the concentration of organic vapour is obtained by means of comparison with the standard curves. The measurements show that using a simple gas mixing system a very high stability of the concentration of the mixture gas in MSC may be obtained.