

# 色谱法监测 $\mu$ 子鉴别器模型工作气体的浓度

徐芷菁、陈乐琄、张英平、张良生 高文绣

(中国科学院高能物理研究所)

## 摘 要

本文报导自淬灭流光放电模式 $\mu$ 子鉴别器模型工作气体氩-甲烷-二甲氧基甲烷的混合方法及用色谱法监测工作气体中甲烷和二甲氧基甲烷的浓度。色谱仪采用热导检测器,白色担体上涂邻苯二甲酸二壬酯的色谱柱。利用气体进样阀进样,通过测量色谱峰与相应定量曲线比较求出混合气中甲烷和二甲氧基甲烷的浓度。

## 一、前 言

本工作是为研制北京正负电子对撞机谱仪中的 $\mu$ 子鉴别器而进行的预制研究。 $\mu$ 子鉴别器将由计数管和吸收体(铁板)构成。由于自淬灭流光放电模式具有信号幅度高( $\sim 50$  mV),脉冲窄,上升时间约几 ns,脉冲底宽约 80 ns 等优点。 $\mu$ 子鉴别器的计数管力争运行于自淬灭流光放电模式<sup>[1]</sup>。自淬灭流光放电模式的工作气体,一般是三元混合气体,主要成份是氩、甲烷、二甲氧基甲烷。它们的浓度影响脉冲。我们采用色谱法间歇监测 $\mu$ 子计数管的工作气体中的甲烷、二甲氧基甲烷的浓度,以便使自淬灭流光放电模式 $\mu$ 子计数管工作在选定的状态。气相色谱法分析快(数分钟内即可完成),灵敏度高、方法简便,可以实现对气体探测器使用的工作气体浓度的间歇监测。

## 二、实验部分

### (一) 色谱仪工作参数的选择:

#### (1) 载气:

我们采用上海分析仪器厂生产的 102 G 型气相层析仪。待分析的样品为三元混合气,含有氩、二甲氧基甲烷、甲烷。选用北京氧气厂生产的 99.99% 纯氩做载气可以使色谱分析简化,色谱图上仅得到两个峰,一个甲烷峰,一个二甲氧基甲烷峰。

#### (2) 色谱柱:

采用圆形盘柱,柱管内径 3 mm,长 2 m,管内填充上海试剂厂生产的 102 白色担体,60—80 目,所涂固定液为邻苯二甲酸二壬酯,浓度为 15%。

#### (3) 色谱柱温度:

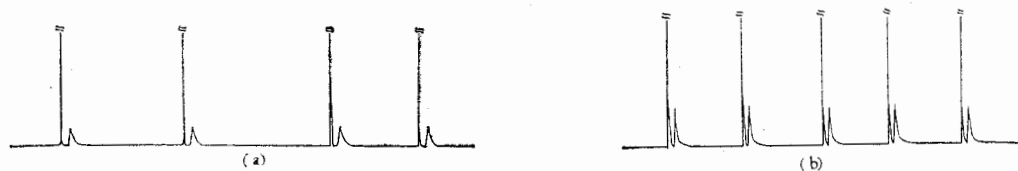


图 1 氩-甲烷-二甲氧基甲烷色谱图

(a) 柱温  $80.5^{\circ}\text{C}$ , 桥流  $100\text{mA}$ , 载气流速  $60\text{ml}/\text{分}$ , 衰减因子  $K = \frac{1}{8}$ .

(b) 柱温  $109.5^{\circ}\text{C}$ , 桥流  $100\text{mA}$ , 载气流速  $60\text{ml}/\text{分}$ , 衰减因子  $K = \frac{1}{8}$ .

选择合适的色谱柱温度,可以得到合适的峰形并使两个逸出峰之间保持好的分辨,见图 1. 图 1 中(a)与(b)色谱柱温度相差  $30^{\circ}\text{C}$  左右, (a) 中的分辨  $RF$  为 2.35, (b) 中的分辨  $RF$  为 1.82. 图 1 中第一个峰不拖尾, 第二个峰拖尾, 用下式计算两峰间的分辨较合理.  $RF = \frac{\Delta R}{B_1 + B_2}$ ,  $B_1$ 、 $B_2$  是峰的半高宽,  $\Delta R$  是两个峰的保留时间差. 对于好的定量分析, 分辨  $RF$  大于 0.8 是需要的<sup>[3]</sup>. 我们定量测量通常用测量峰高的方法, 得到尽可能窄的峰形有利测量准确, 综合考虑分辨与峰形两因素, 柱温采用  $109.5^{\circ}\text{C}$  更有利.

#### (4) 热导池中热丝电流:

色谱柱温度、载气确定以后, 分析的灵敏度主要取决于热丝电流. 用氩气作载气时, 因氩气散热差, 热丝电流不宜过大. 当我们选用柱温  $109.5^{\circ}\text{C}$ , 载气流速  $60\text{ml}/\text{分}$ , 热丝电流  $100\text{mA}$  时, 测得每毫克液体二甲氧基甲烷的峰高为  $74\text{cm}$ , 每  $\text{ml}$  气体甲烷的峰高为  $928\text{cm}$ . 自淬灭流光放电模式  $\mu$  子计数管使用的混合气体二甲氧基甲烷的浓度, 一般在  $10\% \sim 20\%$  左右, 甲烷的浓度一般在  $40 \sim 60\%$  左右. 经标定后的定量管体积为  $0.35\text{ml}$ , 用它取  $0.35\text{ml}$  混合气体, 其中含二甲氧基甲烷的量相当于  $0.1\text{mg} \sim 0.2\text{mg}$ , 甲烷的量相当于  $0.14 \sim 0.21\text{ml}$ . 由此可见在上述工作参数下, 仪器的灵敏度足以满足实验要求.

## (二) 定量曲线的建立:

用上海注射器三厂生产的微量注射器 (误差  $< \pm 5\%$ ) 取一定体积液体二甲氧基甲烷

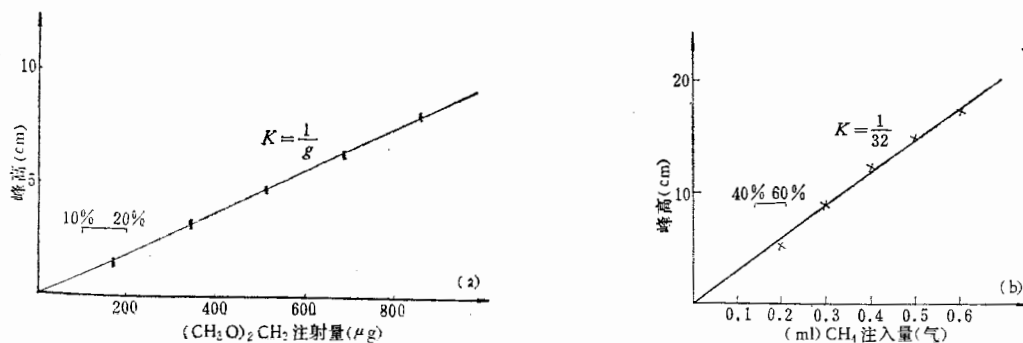


图 2 定量曲线(分析条件见表 2)

2(a) 二甲氧基甲烷  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ , 定量曲线

2(b) 甲烷  $\text{CH}_4$ , 定量曲线

注入色谱仪,测量得到的峰高作曲线见图2(a)。用医用1ml注射器,取气体甲烷注入谱仪,测量得到的峰高作曲线见图2(b)。从图2可以看出在上述色谱仪工作条件下,二甲氧基甲烷、甲烷的峰高与进样量有很好的线性关系。图2中标出了在1atm, 20°C时,取0.35ml工作气体所含甲烷和二甲氧基甲烷量的范围。由此可见,在待分析范围内进样量与峰高有很好的线性关系。实验中所用的化学试剂,色谱仪工作参数,实验数据分别列于表1、表2、表3中。实验误差主要来源于注射本身误差。

表1 化学试剂

名称	分子量	含量	20°C时比重	厂家
$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ (液)	70.09	沸程>98%	0.855	上海试剂一厂
$\text{CH}_4$ (气)	16	>99.5%	—	6082化工厂

表2 色谱仪工作条件

分析气体	色谱柱	柱温°C	热丝电流 mA	载体流速 ml/分	保留时间 秒
$\text{Ar}-\text{CH}_4-\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$	102 白色担体 涂 15% DNP	109.5	100	60	$T_{\text{CH}_4} = 25$ $T_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2} = 42$

表3  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2, \text{CH}_4$  定量曲线实验数据和误差

$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$	取样体积 $\mu\text{l}$	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	重量 $\mu\text{g}$	171	342	513	684	855
	峰高 cm	$1.48 \pm 0.12$	$3.31 \pm 0.13$	$4.80 \pm 0.10$	$6.35 \pm 0.16$	$8.08 \pm 0.10$
$\text{CH}_4$	取样体积 ml	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
	峰高 cm	$5.66 \pm 0.21$	$8.91 \pm 0.23$	$12.2 \pm 0.18$	$14.96 \pm 0.18$	$16.97 \pm 0.18$

注:  $K$  为衰减因子,峰高均为五次以上峰高的平均值。

### 三、工作气体的混合及监测

自淬灭流光放电模式  $\mu$  子计数管模型所用工作气体为三元混合气体,采用流气式。

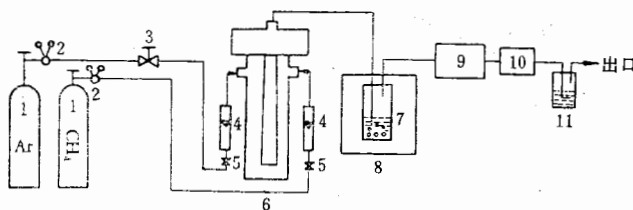


图3 气体混合及监测系统

1. 气瓶, 2. 减压阀 3. 稳压阀 4. 转子流量计 5. 精密微调阀 6. 气体混合器 7. 混合瓶 8. 恒温水浴 9.  $\mu$ 子计数管 10. 色谱仪 11. 气泡观察瓶

混气及监测系统见图 3. 用精密微调阀 5 调节流量, 用转子流量计控制氩和甲烷的流量大小, 在气体混合器 6 中混合. 流量计先用皂膜流量计仔细刻度, 流量计的精度误差为  $\pm 2.5\%$ . 在此得到所需要成份的二元混合气通过液体二甲氧基甲烷鼓泡, 进入  $\mu$  子计数管模型. 二甲氧基甲烷的浓度由恒温水浴 8 的温度决定. 计数管出口与气相色谱仪连接. 色谱仪用六通阀进样, 进样量为 0.35ml, 测量甲烷峰的峰高, 在甲烷的定量曲线图 2(b) 中找出相应的甲烷量  $V_1$ ml, 甲烷的浓度  $\alpha_1\% = \frac{V_1}{0.35} \times 100\%$ . 测量二甲氧基甲烷的峰高, 在定量曲线 2(a) 中找出相应液体二甲氧基甲烷的量  $W$  克, 用气体状态方程

$$PV = \frac{W}{M} ZRT,$$

计算出相应气体二甲氧基甲烷的体积  $V$ ml. 式中  $P(\text{atm})T(\text{K}^\circ)V(\text{ml})$ : 为实验条件下的大气压、温度、体积. 在一个大气压的条件下  $Z$  接近 1,  $M$  为分子量,  $W$  为物质重量(克)  $R$  为 82.0567, 二甲氧基甲烷的浓度  $\alpha\% = \frac{V}{0.35} \times 100\%$ . 混合气体通过  $0^\circ\text{C}$  二甲氧基甲烷用上述方法测得二甲氧基甲烷的浓度为 16.6%. 对于一定的混合气体在同样的色谱条件下, 在不同时刻进行色谱分析, 从而可以确定混合气中成份的稳定度. 测量结果表明稳定度好于 1%. 这一方法简便、设备投资少, 满足了实验工作要求.

叶铭汉教授和卢新华同志对本工作给予了指导和帮助, 在此表示感谢.

### 参 考 文 献

- [1] 张良生等自淬灭流光放电模式  $\mu$  子鉴别器模型的初步测试, 内部报告.
- [2] G. D. Alekseev et al., Necl. Instr and Meth, 177 (1980).
- [3] H. Newman Gas Chromatography from DESY.
- [4] M. Atac Fermilab FN-348 81. 10.

## MONITORING THE CONCENTRATION OF WORKING GAS IN $\mu$ -COUNTER MODEL BY CHROMATOGRAPHY

XU ZHI-QING CHEN LE-JUN ZHANG YING-PING

ZHANG LIANG-SHENG GAO WEN-XIU

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

A mixing method of working gas Ar—CH<sub>4</sub>—CH<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in SQS  $\mu$ -counter model and a method of monitoring the concentration of CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in working gas by chromatography are reported. Chromatographic column coated with 15% DNP and thermal conductivity detector are used in chromatography. Using gas sampling valve, sample of working gas in SQS  $\mu$ -counter model is injected, then the chromatogram peak heights are measured, The concentration of CH<sub>4</sub> and CH<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> are obtained by means of comparison with standard curves.