

5. ГАЗО-ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Радиоохроматография - хроматография, при которой разделению подвергают радиоактивные элементы или вещества, содержащие радиоактивную метку.

Радиоохроматография – хроматографический метод, сочетающий разделение компонентов смеси с детектированием веществ по их радиоактивности.

Хромато-масс-спектрометрия - хроматографический метод, сочетающий разделение компонентов смеси с масс-спектрометрическим детектированием разделенных веществ.

Смеси радиоактивных газов, паров и жидкостей можно анализировать как методами радиоохроматографии, так и хроматомассспектрометрией. Здесь мы ограничимся только первым методом.

Радиоохроматография делится на колоночную и бумажную, в которой осуществляется путём движения счётчика Гейгера. Мы будем говорить далее о колоночной радиоохроматографии.

Радиоохроматограф – оборудование для измерения пространственного или временного распределения активности смеси радиоактивных компонентов после разделения хроматографическим методом.

При изучении кинетики реакций в органических системах и химических эффектов ядерных превращений приходится сталкиваться с трудностями анализа сложных многокомпонентных систем, образующихся в результате облучения индивидуальных веществ или в результате химических процессов в простых смесях. Для разделения смесей органических веществ и их анализа наиболее широко применяют метод газо-жидкостной хроматографии. При работе с мечеными соединениями в газо-жидкостной хроматографии используют двойное детектирование: с одной стороны по радиоактивности, с другой - по теплопроводности, теплотам сгорания и т. д. Детектирование по радиоактивности для органических веществ осложняется необходимостью проводить измерения в проточном режиме хроматографических установок.

Достаточную эффективность счета мягкого β -излучения изотопов ^3H и ^{14}C можно обеспечить только при работе со счетчиками внутреннего наполнения.

В качестве проточных счетчиков внутреннего наполнения для хроматографических установок можно использовать стандартные стеклянные и металлические цилиндрические счетчики.

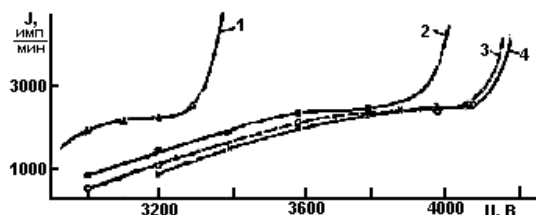


Рис. 27. Зависимость рабочего напряжения счетчика от состава счетной газовой смеси (объемные отношения He: CH₄ в потоке): 1 - 1:1; 2 - 1 : 4; 3-1 : 5; 4-1:6.

При анализе компонентов сложных смесей счетчик обычно устанавливают на выходе газового хроматографа. Счетчик работает в области Гейгера или в пропорциональной области на смеси гелий-метан. Хорошие результаты могут быть получены при скоростях потока от 30 до 100 мл/мин. Скорость газового потока влияет не только на режим работы счетчиков, но и определяет время пребывания активных компонентов в его объеме. Это обстоятельство должно учитываться при выборе оптимальных режимов. При выборе соотношения метан-гелий в счетной смеси нужно иметь в виду, что уменьшение содержания метана уменьшает рабочее напряжение счетчика, одновременно сокращая протяженность плато. Так, при отношении He:CH₄=1:6 рабочее напряжение равно 4000 В и протяженность плато - 300 В при отношении 1:1 напряжение равно 3200 В и протяженность плато ~ 100 В (**Рис. 28**).

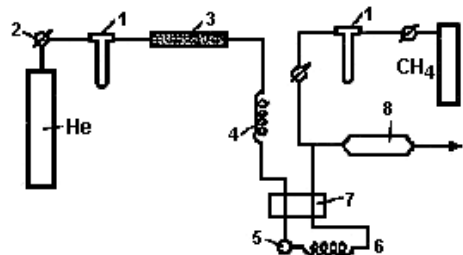


Рис. 28. Схема газо-жидкостного хроматографа с проточным счетчиком: 1 - реометры; 2 - краны; 3 - осушитель; 4 - колонка предварительного нагрева; 5 - испаритель; 6 - хроматографическая колонка длиной 4 м, диаметром 4-6 см; 7 - катарометр (детектор по теплопроводности); 8 - счетчик (детектор по активности).

Качество прибора и эффективность его применения зависят от целого ряда факторов. Конструкция газовой части обеспечивает хроматографическое разделение анализируемой смеси на компоненты. Датчик теплопроводности и ионизационная камера регистрируют нерадиоактивную и радиоактивную компоненты газовой смеси. Электроника и программное обеспечение позволяют автоматизировать управление прибором, процесс сбора данных с датчиков, их первичную и окончательную обработку, вплоть до получения окончательных результатов количественного и качественного анализа.

Российская промышленность выпускает радиоохроматограф ХГ2301 с тремя детекторами (ионизационный по сечению ионизации, аргоновый и проточный счетчик радиоизлучений) позволяющий проводить химический и радиохимический анализ смесей, кипящих до 300° С.

Примером является разделение смеси меченых тритием бензола и толуола методом газо-жидкостной хроматографии и измерение активности компонентов в проточном цилиндрическом счетчике. В ходе анализа

вскрывают ампулу со смесью активных органических веществ, отбирают микрошприцем 1 мкл жидкой смеси и вводят пробу в хроматограф. Отмечают время введения пробы на лентах самописцев, регистрирующих изменения активности и теплопроводности газовой смеси. При появлении пиков фиксируют время и показания пересчетной установки, соответствующие началу и концу каждого пика. По ранее зафиксированному времени появления пика бензола идентифицируют пики на хроматограммах. Пересчитывают площади пиков и определяют по площади пика над линией фона интегральную активность \bar{I} (в имп) каждого компонента. Сверяют полученные данные с величинами активности пара компонентов, зарегистрированными пересчетным прибором. Находят из этих данных средние величины активности соответствующих пиков \bar{I} . Рассчитывают абсолютную активность компонентов (в имп/мин) по формуле:

$$A = \bar{I} \frac{v_{He} + v_{CH_4}}{V} \quad (17)$$

где V — объем счетчика (в мл); v_{He} и v_{CH_4} - скорость потоков гелия и метана (в мл/мин).

Рассчитывают относительную ошибку измерения.

Для решения задачи анализа изотопного и молекулярного состава газовых смесей, содержащих Н/D/T был разработан автоматизированный радиохроматограф РХТ-3. Такой хроматограф успешно используется в составе комплекса газового обеспечения экспериментов по мюонному катализу ядерных реакций синтеза, г.Дубна.

Радиохроматограф обеспечивает проведение анализов для смесей H_2 , D_2 , T_2 с концентрацией каждого изотопа от 0,1 до 100% объемных в диапазоне давлений от 10^{-2} до 10^4 Па. Разделение изотопов производится на набивной разделительной колонке длиной 3 м, наполнитель колонки Al_2O_3 (120-150 мкм). Контроль молекулярного состава газовой смеси осуществляется детектором теплопроводности (ДТП) с пороговой чувствительностью менее 0,1% объемных. Контроль радиоактивных компонент осуществляется малогабаритной ионизационной камерой объемом 5 см³. Установка обеспечивает качественный и количественный анализ шести молекул изотопов водорода и гелия.

Разделение изотопов в хроматографе (Рис. 29) производится на набивной разделительной колонке длиной 3 м. Первым в схеме хроматографа располагается источник подвижной фазы – баллон с газом-носителем (ПБ). В качестве газа-носителя был выбран неон, т.к. его температура кипения ниже температуры жидкого азота, а коэффициент теплопроводности имеет существенное отличие от теплопроводности гелия и изотопов водорода. Затем следуют устройства регулирования расхода газа (Д1) и его очистки (ФГО, ФТО). В ФТО, который помещен в термостат с жидким азотом, Ne проходит дополнительную очистку от тяжелых примесей, в том числе и от воды.

На входе хроматографической колонки установлен кран-дозатор КД для ввода анализируемой пробы в колонку, где Ne подхватывает из петли объемом $V_{П}=0,16\text{см}^3$ анализируемую пробу газа и попадает в разделительную колонку К. Колонка помещена в термостат с жидким азотом. Наполнителем колонки является Al_2O_3 (120-150 мкм). После разделения газ выходит из колонки в последовательности $H_2 \rightarrow HD \rightarrow HT \rightarrow D_2 \rightarrow DT \rightarrow T_2$. и проходит через измерительную камеру детектора по теплопроводности ДТП и далее через проточную ионизационную камеру. При этом, газ-носитель проходит сравнительную и измерительную камеры ДТП последовательно, без разветвления (Рис. 29) на две линии для того, чтобы избежать дополнительных регулировок при стабилизации параллельных потоков во времени. Из ионизационной камеры через дроссель Д2 газ покидает аналитический блок БА и попадает в блок утилизации БУ.

Система измерения и управления радиохроматографом РХТ-03 базируется на персональном компьютере и промышленных сертифицированных модулях. Измерительные и управляющие модули подключаются к компьютеру двухпроводной линией связи через преобразователь интерфейса. Измерение основано на совместной регистрации сигнала с датчика теплопроводности и ионизационного тока, создаваемого β -излучением трития во внутреннем объеме проточной ионизационной камеры. При поступлении из разделительной колонки в датчик теплопроводности смеси газа-носителя с гелием и изотопами водорода, теплопроводность которых отличается от теплопроводности газа-носителя, температура и сопротивление спиралей чувствительных элементов в измерительных камерах изменяются. Это приводит к разбалансу измерительной мостовой схемы. Сигнал с диагонали моста ДТП регистрируется модулем аналогового ввода с точностью 0,05%. При работе радиохроматографа с ионизационной камерой используется усилитель с электрометрическим входным каскадом. Хотя линейный диапазон усилителя достаточно велик (10^5), он не перекрывает всего диапазона тока (от 10^{-14} до 10^{-6} А). Поэтому в усилителе предусмотрено переключение чувствительности по входу, реализуемое при помощи блока управления с оптоэлектронными развязками и модуля цифрового вывода по командам с компьютера (Рис. 29).

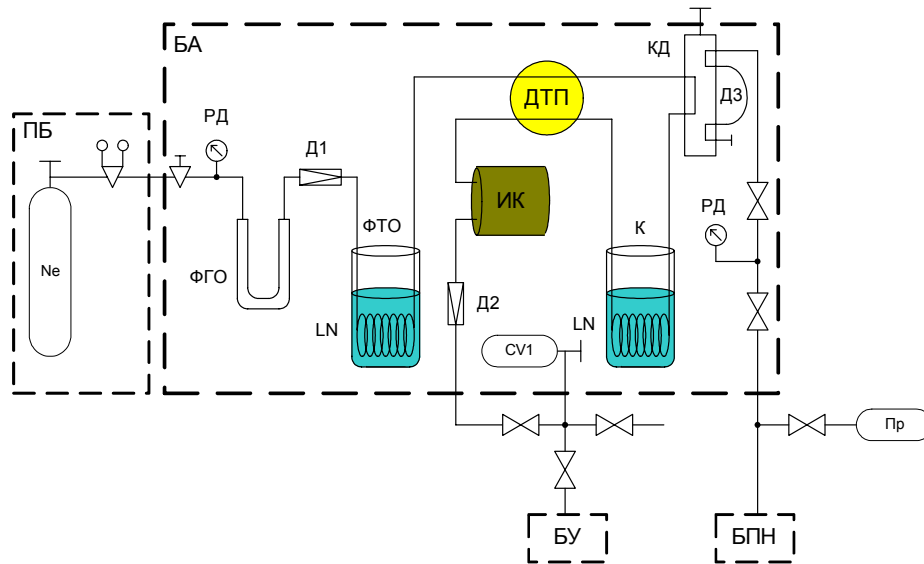


Рис. 29. Принципиальная газовая схема радиохроматографа: ПБ – пост баллонный; БА – блок аналитический; БПН – блок подготовки и напуска газа; БУ – блок утилизации; РД – мановакуумметры; Д1, Д2 – дросселирующие вентили; ФГО – фильтр грубой очистки; ФТО – фильтр тонкой очистки; ДТП – детектор по теплопроводности; ИК – проточная ионизационная камера; К – разделительная колонка; КД – кран-дозатор штоковый; Пр – пробоотборник с анализируемым газом; CV1 – демпфирующая ёмкость; LN – жидкий азот; ДЗ – петля пробоотборника.

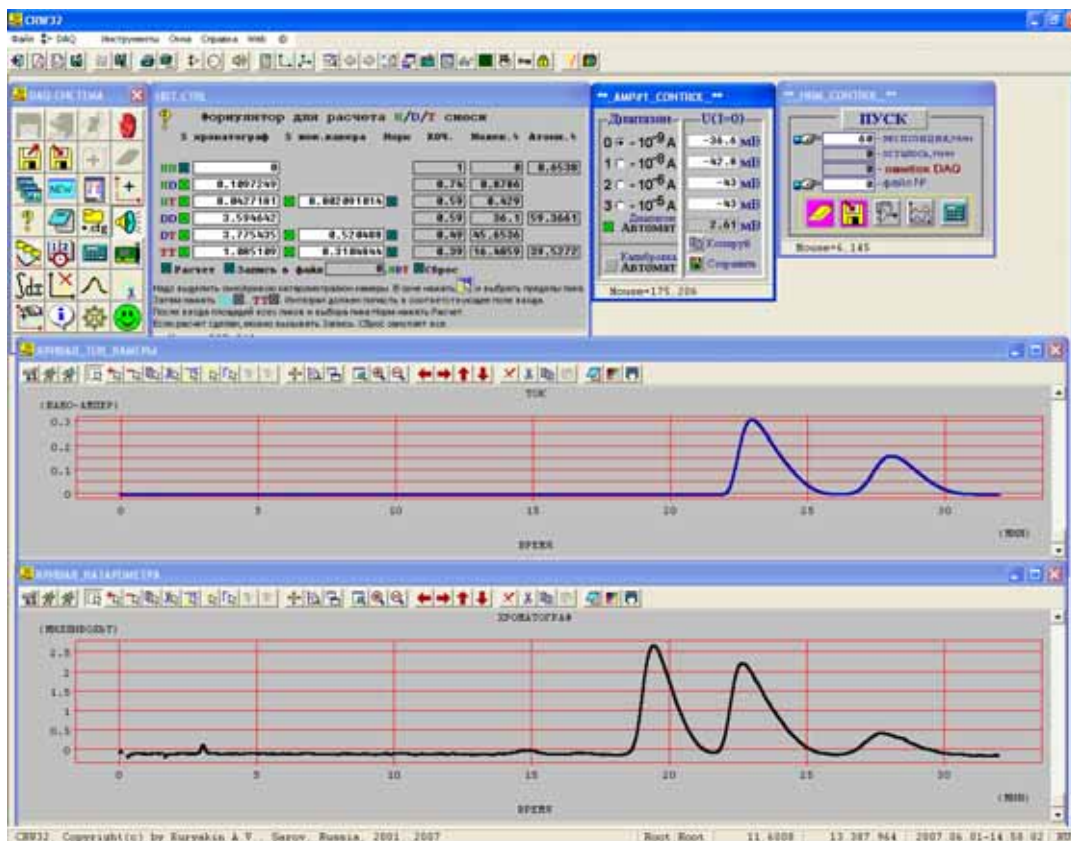


Рис. 30. Вид загруженной программы хроматографического анализа.

Для хроматографического анализа разработана специальная компьютерная программа, обеспечивающая управление сбором данных, обработку аппаратурных кривых датчика теплопроводности и ионизационной камеры, расчет молекулярного состава смеси и сохранение как первичных данных, так и конечных результатов анализа.