

天然甲烷与全氘甲烷同位素的色谱分离

邢丕峰, 罗顺忠, 羊衍秋, 陈绍华

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用四极质谱仪在线测定了 CD_4 和 CH_4 同位素色谱总分离度(K_1)与色谱条件、进样量之间的关系。结果表明, K_1 受色谱柱填料、长径比和样品量影响较大, 载气流速影响不明显, 柱温的影响与色谱柱的填料有关。

关键词:全氘甲烷; 同位素; 色谱分离; 示踪剂

中图分类号: TQ032.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2005)02-0138-05

Isotope Separation of Deuterated Methane and Natural Methane by Gas Chromatography

XING Pi-feng, LUO Shun-zhong, YANG Yan-qi, CHEN Shao-hua

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The total separating size(K_1) of CD_4 and CH_4 was detected by quadrupole mass spectrometer on line, and the relation of K_1 and vary chromatographic conditions and sample volume were tested. The results show that the chromatographic column packing, column length and sample volume affect K_1 greatly, but the carrier-gas flow not evidently.

Key words: deuterated methane; isotope; chromatographic separation; tracer

大气示踪技术是研究污染物在空气中迁移扩散规律、校验大气扩散方程的重要手段,在核能及新能源技术应用对环境影响预测和评价方面具有重要意义^[1,2]。全氘甲烷大气本底稳定且极低($\varphi \leq 5 \times 10^{-18}$),在空气中几乎不吸附和沉降、滞留时间长、分析灵敏度高,分析费用较高但可接受,是目前已知的最理想的非放射性远程($\geq 1\ 200$ km)大气扩散示踪剂^[3]。

全氘甲烷大气扩散示踪距离主要取决于分析技术的灵敏度。质谱法是目前已知测量大气中的全氘甲烷最灵敏的分析方法之一,分析过

程包括低温吸附与色谱纯化制样、全氘甲烷与天然甲烷丰度比测量两部分,前者将甲烷从 1.65×10^{-6} 的空气浓度提纯到 95% 以上,全氘甲烷约被同步富集 5×10^5 倍。普通质谱计对全氘甲烷与天然甲烷丰度比的测量下限约为 10^{-8} ,英国核武器研究机构(AWRE)的 Daly^[4]在放射性气体同位素测量专用气体质谱计中加上一个离子减速透镜使上述测量下限降到 10^{-10} 。洛斯·阿拉莫斯实验室(LANL) Shields^[5]设计建立了专门用于高精度同位素丰度比测量的气体质谱计,对全氘甲烷与天然甲

收稿日期:2003-08-19;修回日期:2004-02-16

基金项目:中国工程物理研究院基金资助项目(20010770)

作者简介:邢丕峰(1963—),男,山东冠县人,研究员,博士,核化学化工专业

烷丰度比的测量约为 10^{-11} , 考虑到制样浓集因子后, 质谱法对大气中 CD_4 浓度的分析下限目前约为 10^{-17} , 在此探测水平下, 释放约 100 g CD_4 的示踪距离能达到 2 500 km。尽管如此, 若将全氦甲烷应用于全球大气扩散示踪实验, 至少还需将测量下限再降低一个量级^[6]。

本文通过全封闭离子源四极质谱仪在线测定不同条件下全氦甲烷与天然甲烷同位素的色谱总分离度 (K_1), 研究色谱参数和进样量对 K_1 的影响, 探索气相色谱法提高甲烷中全氦甲烷丰度的可行性。

1 实验

用图 1 所示系统测定不同色谱条件和进样量下的天然甲烷和全氦甲烷的保留时间 $t_R(CH_4)$ 和 $t_R(CD_4)$ 、半峰宽 $W(CH_4)$ 和 $W(CD_4)$, 以确定全氦甲烷与全氦甲烷的色谱总分离度 K_1 , 有: $K_1 = 2(t_R(CH_4) - t_R(CD_4)) / (W(CH_4) + W(CD_4))$ 。监测设备是 Prolab 全

封闭离子源四极质谱仪(英国, Thermo onix 公司), 标准气体 $\varphi(CD_4) = 6.216 \times 10^{-4}$ 、 $\varphi(CH_4) = 1.317 \times 10^{-3}$, 底气为高纯氦; $\varphi(CD_4) = 8.603 \times 10^{-4}$, 底气为再纯化甲烷。

2 结果和讨论

2.1 色谱条件对分离的影响

使用标准气, 在进样量约 6 mL(STP) 条件下, 实验考察了柱填料、柱长、柱温和载气流速等色谱条件对全氦甲烷和甲烷总分离度 K_1 的影响, 结果分别列于表 1~4。

由表 1 可知, 柱填料对全氦甲烷和全氦甲烷的分离度 (K_1) 影响较大。分子筛对 CD_4 和 CH_4 的分离效果很差, 几乎无分离; 分子筛中添加 3% 活性炭, K_1 增加了 1 倍。用相同粒径的活性炭柱在相同操作条件下分离, K_1 为 1.31, 完全可满足定量分离度要求。由此说明, 活性炭是实现 CD_4 和 CH_4 同位素分离的较好填料。

表 1 色谱柱材料对 K_1 的影响

Table 1 Effect of chromatographic column packing on K_1

柱材料	$t_R(CD_4)/min$	$W(CD_4)/min$	$t_R(CH_4)/min$	$W(CH_4)/min$	K_1
60/80 目 M. S.	25.92	2.84	26.52	2.86	0.21
60/80 目 M. S. + 3% A. C.	37.38	3.26	38.77	3.38	0.40
60/80 目 A. C.	80.07	2.13	86.32	2.65	1.31

注: 色谱柱, $\phi 6.4 \text{ mm} \times 2.0 \text{ m}$; 柱温, $-24 \text{ }^\circ\text{C}$; 载气, He, 50 mL/min; M. S. 为 5A 分子筛, A. C. 为活性炭, 以下同

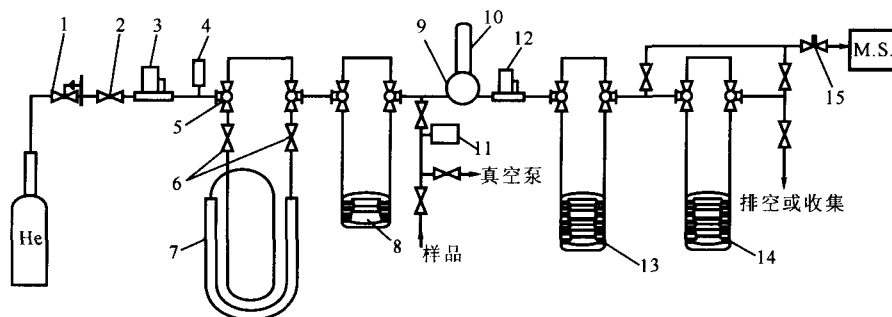


图 1 甲烷纯化与色谱分离系统示意图

Fig. 1 Scheme of the methane purification and chromatographic separation system

- 1——稳定阀; 2——6.4 mm 截止阀; 3, 12——质量流量积分仪; 4——压力仪; 5—— $\frac{1}{8}$ 英寸三通阀;
- 6——12.7 mm 截止阀; 7——活性炭收集柱; 8——活性炭再纯化柱; 9——四通阀; 10——样品管;
- 11——真空计; 13——色谱分离柱; 14——同位素分离柱; 15——流量调节阀

色谱柱长度对 K_1 影响不显著(表 2)。对于分离效果较好的活性炭分离柱,柱长度从 2 m 增加到 5 m, K_1 仅增加了 36%。

柱温对 K_1 的影响与柱填料有关(表 3)。对于分子筛柱,柱温降低, K_1 几乎不变;对于分子筛与 3% 活性炭混合柱,温度从 11 °C 降低到

-41 °C 时, K_1 增加了 0.08; 低温下活性炭柱的 K_1 值一般在 1.3 以上, 相同条件下较其它两种分离柱约高 30%。

由此进一步证明, 活性炭是实现全氙甲烷与全氙甲烷分离的首选柱填料。由表 4 可知, 对于活性炭柱, 载气流速每减小 50 mL/min,

表 2 色谱柱长度对 K_1 的影响

Table 2 Effect of column length on K_1

色谱柱长度/m	$t_R(\text{CD}_4)/\text{min}$	$W(\text{CD}_4)/\text{min}$	$t_R(\text{CH}_4)/\text{min}$	$W(\text{CH}_4)/\text{min}$	K_1	色谱参数
2	19.18	0.53	19.92	0.38	1.04	填料:60/80 目 A. C. ; 柱径:6.4 mm;柱温:22 °;
5	37.88	0.66	39.82	0.71	1.42	载气:100 mL/min He
2	13.30	1.20	13.72	1.25	0.34	填料:60/80 目 M. S. +3% A. C. ;
3	22.85	1.95	23.67	2.024	0.41	柱径:6.4 mm;柱温:11 °C;
5	47.90	2.96	49.52	3.07	0.54	载气:50 mL/min He

注:液氮温度下进样后,空气中、环境温度下自然升至室温

表 3 柱温对 K_1 的影响

Table 3 Effect of column temperature on K_1

色谱参数	柱温/°C	$t_R(\text{CD}_4)/\text{min}$	$W(\text{CD}_4)/\text{min}$	$t_R(\text{CH}_4)/\text{min}$	$W(\text{CH}_4)/\text{min}$	K_1
$\phi 6.4 \text{ mm} \times 2.0 \text{ m}$, 60/80 目 M. S. ;	11	8.32	0.96	8.58	0.94	0.27
100 mL/min He	-24	25.92	2.84	26.52	2.86	0.21
$\phi 6.4 \text{ mm} \times 2.0 \text{ m}$;	11	13.30	1.20	13.72	1.25	0.34
60/80 目 M. S. +3% A. C. ;	-24	37.38	3.26	38.77	3.38	0.40
50 mL/min He	-41	52.63	5.08	54.23	5.18	0.48
$\phi 6.4 \text{ mm} \times 2.0 \text{ m}$, 60/80 目 A. C. ;	28	10.58	0.30	11.15	0.31	0.93
100 mL/min He	0	19.15	0.67	20.75	0.74	1.14
	-24	80.87	2.13	86.32	2.65	1.31

表 4 载气流速对 K_1 的影响

Table 4 Effect of carrier-gas flow on K_1

色谱参数	载气流速/ (mL/min)	$t_R(\text{CD}_4)/\text{min}$	$W(\text{CD}_4)/\text{min}$	$t_R(\text{CH}_4)/\text{min}$	$W(\text{CH}_4)/\text{min}$	K_1
$\phi 6.4 \text{ mm} \times 5.0 \text{ ml}$;	50	134.37	8.66	139.10	8.90	0.54
60/80 目 M. S. +3% A. C. ;	100	88.92	3.41	91.88	3.44	0.43
-24 °C	150	69.80	3.01	72.10	3.02	0.38
	50	21.37	3.44	130.98	3.81	1.37
$\phi 6.4 \text{ mm} \times 2.0 \text{ m}$;	75	95.17	2.74	120.88	3.03	1.34
60/80 目 A. C. ;	100	80.07	2.13	86.32	2.65	1.31
-24 °C	125	71.60	2.22	77.52	2.49	1.26
	150	59.87	1.86	64.63	2.10	1.20

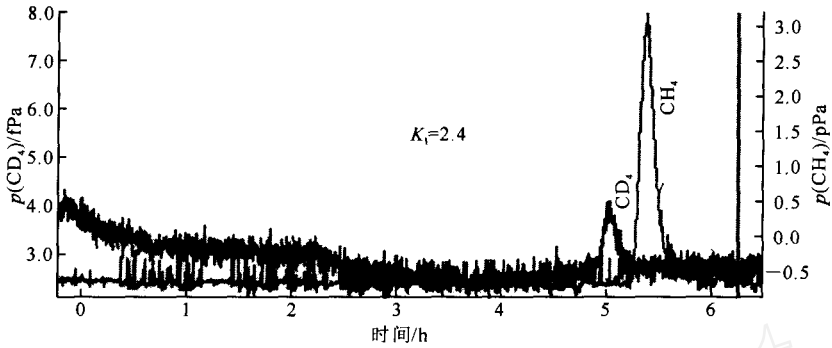


图2 CD₄与CH₄色谱分离曲线

Fig. 2 Chromatographic separation curve of CD₄ and CH₄

色谱柱:φ6.4 mm×7 m A.C. (60/80 目);柱温:-24 °C;载气:He, 100 mL/min;
样品: $p(\text{CD}_4) = 8.603 \times 10^{-4}$ (稀释气体为CH₄);进样量:1.20 mL(STP)

K_1 增加约2%,而 $t_R(\text{CD}_4)$ 可增加10%以上。选择100 mL/min流速既可保持较高的分离度又不致使分离时间太长。

由上述分析可知,当样品中CD₄和CH₄浓度差别不大时,采用φ6.4 mm×2 m活性炭柱,在-24 °C和100 mL/min氮载气流速下,可实现二者的良好分离。然而,实际情况是分离纯甲烷中的痕量全氘甲烷,甲烷浓度是上述条件实验中所用标准气体的1000倍以上。为了满足处理容量和 K_1 都足够大的要求,在柱温为-24 °C、氮载气流为100 mL/min的条件下,采用φ6.4 mm×7 m活性炭柱,实验测试了浓度为 8.603×10^{-4} 的CD₄与底气CH₄的分离效果。实验中观测到,当进样量为1.2 mL(STP)时,能够实现CD₄和CH₄完全分离(图2)。

2.2 进样量对分离的影响

为了考察进样量对CD₄和CH₄总分离度的影响,在-24 °C柱温、100 mL/min载气流速下,用φ6.4 mm×7 m活性炭柱研究了体积分数为 8.603×10^{-4} 的CD₄与底气CH₄的分离效果,结果示于图3。图3说明,随着进样量增加, K_1 呈指数衰减。为了确保CD₄和CH₄的良好分离效果($K_1 > 1.0$),样品处理量应小于3 mL。

2.3 提高甲烷中全氘甲烷丰度的可行性

正常切割时全氘甲烷回收率随进样量增大而降低,但较 K_1 平缓得多(图4)。进样量不大于6 mL时,全氘甲烷回收率不低于90%,甲烷的残留率约在3%以下,这时,全氘甲烷至少浓集了30倍;当进样量为4.7 mL时,全氘甲烷

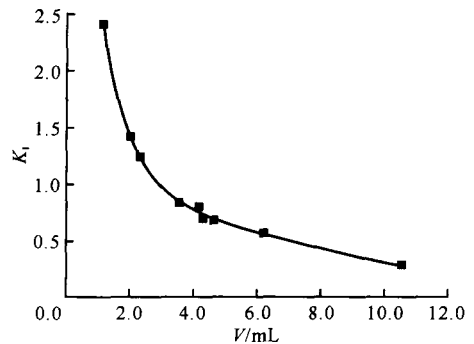


图3 K_1 与进样量的关系

Fig. 3 Relation of K_1 and sample volume
色谱柱:φ6.4 mm×7 m A.C. (60/80 目);柱温:-24 °C

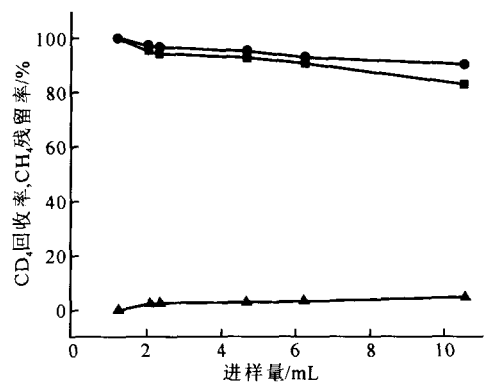


图4 CD₄回收率和CH₄残留率与进样量的关系
Fig. 4 A plot of CD₄ yield and CH₄ remained ratio against sample volume

■——正常切割CD₄回收率;
●——CH₄残留率10%处切割CD₄回收率;
▲——正常切割CH₄残留率

回收率为93.9%,甲烷残留率为2.6%。如果

在甲烷残留率 10% 处切割, 则甲烷回收率升至 95.6%。此时的甲烷中全氘甲烷的丰度约为原样品的 10 倍, 而浓集后的样品量约为 0.5 mL, 满足质谱测量对样品量的要求。因此, 通过制备色谱法富集全氘甲烷中的全氘甲烷, 将 Shields 型气体质谱计探测下限降低一个量级是可行的。

3 结论

系统研究了色谱条件和进样量对全氘甲烷与全氘甲烷分离效果的关系。实验证明了制备色谱法分离 CD_4 和 CH_4 同位素, 提高质谱分析灵敏度的可行性, 并实验确定了使毫升量级甲烷中全氘甲烷丰度提升 10 倍的色谱分离条件。

参考文献:

[1] Dietz RN. Capabilities, Needs, and Applications of Gaseous Tracers; BNL-35108 [R]. USA:

Brookhaven National Laboratory, 1984.

[2] Fowler MM. The Use of Heavy Methane as Long Range Atmospheric Tracers; LA-UR-80-1342[R]. USA; Los Alamos National Laboratory, 1983.

[3] Cowan GA, Ott DG. Heavy Methanes as Atmospheric Tracers[J]. Science, 1976, 191: 1 048 ~ 1 050.

[4] Daly NR, Freeman NJ. Retardation Lens Used to Improve the Abundance Sensitivity of Mass Spectrometer[J]. Rev Sci Instrum, 1967, 38: 945 ~ 948.

[5] Alei M, Mills TR. Determination of Deuterated Methanes for Use as Atmospheric Tracers; LA-10909-MS[R]. USA; Los Alamos National Laboratory, 1987.

[6] Guthals R, Fowler MM. Heavy Methanes (Mass-20 and -21) as Atmospheric Tracers; LA-7321-MS[R]. USA; Los Alamos National Laboratory, 1987.

一种低压液相色谱分离方法及其装置

【公开日】2004.09.15 【分类号】G01N30/02 【公开号】1529159

【申请号】03134850.5 【申请日】2003.09.26 【申请人】中国原子能科学研究院

【文摘】一种低压液相色谱分离方法及其装置, 属于分析化学领域, 它公开了一种在 0.1~0.5MPa 低压下的液相色谱分离方法, 以及与该分离方法相配套的分离装置。该装置包括色谱柱和盛放液体的储液槽。储液槽和色谱柱连为一体, 在储液槽上设有气体入口, 通过阀门和供气系统相连。利用该方法, 可以克服当前普遍使用的经典液相色谱法和高效液相色谱法所存在的缺陷, 在强酸介质中实现快速、高效、经济的色谱分离。

摘自中国原子能科学研究院《核科技信息》