

NÉHÁNY ELVI ÉS GYAKORLATI

MEGJEGYZÉS

A RADIOGÁZKROMATOGRÁFOK HASZNÁLATÁHOZ

Doktori értekezés

Kiricsi Imre

okleveles vegyész

József Attila Tudományegyetem

Alkalmazott Kémiai Tanszék

S z e g e d

1974

## T A R T A L O M J E G Y Z É K

Bevezetés	1
A számlálás sebességével kapcsolatos elvi megfontolások	5
Rövid idejű késleltetés	10
Hosszabb idejű késleltetés	13
Tetszőleges idejű késleltetés és torzulás	17
Kísérleti rész	20
Karakterisztika vizsgálatok zárt, külső $^{90}\text{Sr}$ és $^{14}\text{CO}_2$ belső sugár- forrással	22
Az áramlási sebesség, $w$ , és a metán koncentráció, $x_M$ , változásá- nak hatása	26
A $c_1^*(t)$ alakjának hatása	33
Összefoglalás	36
Irodalom	38

## B e v e z e t é s

Számos egyéb tudományterület mellett a reakciókinetika, ill. a katalízis szakirodalma is arról tanúskodik, hogy a radiogázkromatográfia - mint modern analitikai eljárás - napjainkban egyre nagyobb teret hódít. Ez nem véletlen; a módszer ugyanis a szokványos gázkromatográfiás komponens-analizissel egyidőben - a nyomjelzéstechnika révén - igen értékes többletinformációt szolgáltat a vizsgált rendszerről. Nyilvánvaló, hogy szerencsés volt a két vizsgálati módszer összeházasítása.

Akár a gázkromatográfiát, akár a nyomjelzéstechnikát tekintjük, egyaránt elmondhatjuk, hogy a módszer csupán néhány évtizedes; a kutatásban és az iparban egyaránt használatos; elvi problémáinak vizsgálatával /elméletileg/ egyre kevesebbet foglalkoznak; a megfelelő műszereket kisebb-nagyobb szériában gyártják. Mindezek ellenére látunk némi különbséget a két módszer elvi megalapozottságában: a gázkromatográfia elmélete ma gyakorlati szempontból kidolgozottnak tekinthető, a nyomjelzéstechnikának az áramló radioaktív gázok aktivitásmérésével foglalkozó fejezete viszont hiányos.

Az állítás első felét nem kell különösebben bizonyítani, hiszen elegendő a számos gázkromatográfiás kézikönyvre hivatkoznunk [1]. Az állítás második fele azonban némi magyarázatot kíván. Nincs hiány ugyanis nyomjelzéstechikáról szóló munkákban [2]. A radioaktív bomlás mérésének számtalan módja ismeretes. Ezek közül sok felhasználható gázkromatográfián elválasztott radioaktív komponensek detektálására, mint ez számos szerző munkájából kitűnik [3-10].

Radiogázkromatográfus vizsgálatot elsőként EMMETT és munkatársai végeztek [11], végablakos számlálósóvel. A lágy béta-sugárzó anyagok mérése nem mentes méréstechikai nehézségektől /abszorpció, szóródás, térszögfaktor, megszólalási valószínűség/, mint arra SIMON és munkatársai rámutattak [12]; a nehézségek egy részének elkerülésére, legalábbis gázoknál, a stacionárius üzemű vagy belső töltésű számlálósóvek fejlesztése került előtérbe. Ezzel a feladattal napjainkban is többen foglalkoznak [13, 14].

Az átáramlásos számlálósóvek, megtartva a belső töltésű számlálósóvek előnyeit /nagy térszögfaktor, kis önabszorpció/ biztosítják a folyamatos üzemmódot

is, ezért ezek váltak a radiogázkromatográfiás célokra legalkalmasabbakká. Ezeket a többnyire proporcionális tartományban működő számlálócsöveket rendszerint nem különböztetik meg elvi szempontból a belső töltésű vagy stacionárius üzemi számlálócsövektől, már csak azért sem, mert az elméleti vizsgálatok többsége ezekkel kapcsolatos [3, 5, 6, 7, 9 - 15].

Az átáramlásos számlálócsövekkel foglalkozó szerzők valamennyien ROWLAND [16] munkájára hivatkoznak, aki meglehetősen intuitív módon jellemezte ezeket a számlálócsöveket: a mért beütésszám arányos a csőtérfogattal és fordítva arányos a gáz-elegy áramlási sebességével.

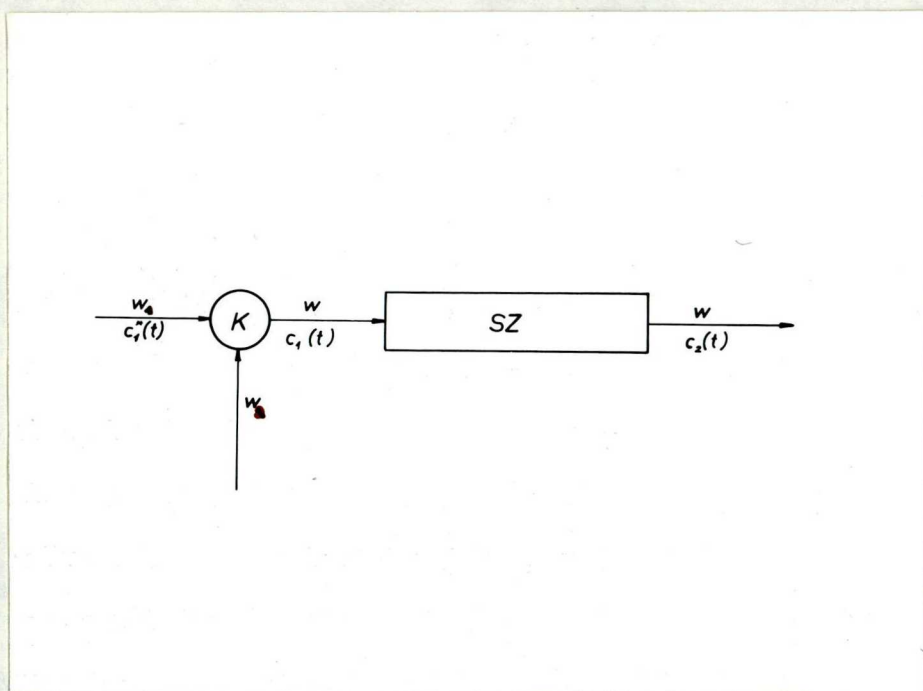
Az elméleti vizsgálatok /ugyanúgy, mint a töltött csöveknél/ a számlálócső hatásfokának a sugárzó komponensek anyagi minőségétől való függésére koncentráálódtak. Ennek eredményeként a széndioxid-dáégetés, illetve a metánná redukálás előnyeit hirdető kutatócsoportok polémiájából igen sok figyelemre méltó munka született [3, 12, 15].

Ennek ellenére úgy véljük, hogy több figyelmet kellett volna szentelni a számlálást befolyásoló tényezők közvetlen vizsgálatának. ROWLAND és munkatársai [17] különféle gázimpulzusok adagolásával megmérték, miként csökken egy átáramlásos proporcionális számlálócső hatásfoka a számlálógáz összetételének mesterséges leromlása következtében. Kísérleteikhez külső  $\gamma$ -sugárforrást használtak. Valószínűnek tűnik, hogy ezen vizsgálatok nyomán kalibrálják a kereskedelemben kapható radiogáz-kromatográfokat is külső sugárforrással [18].

Dolgozatunk célja egyfelől annak bemutatása, hogy ROWLAND-nak a számlálási sebességre vonatkozó intuitív megállapítása, milyen feltételek teljesülése esetén igaz; másfelől - később elvégezni kívánt kinetikai vizsgálatok céljára - tisztázni kívántuk, milyen mértékben fogadhatók el helyesnek a számlálócsövek karakterisztikájára, valamint a számlálógáz összetétele és a számlálás hatásfoka közötti összefüggésre vonatkozó megállapítások, ha külső  $\gamma$ -forrás helyett, a valóságos helyzetnek megfelelően, a számlálócsövön átáramló  $\beta$ -sugárzó anyagot használunk.

A számlálás sebességével kapcsolatos elvi meg-  
gondolások

Egyszerűség kedvéért tekintsük a következő modellt. Érkezzék az A [bomlás  $s^{-1}mól^{-1}$ ] fajlagos aktivitású anyag  $w_1$  [ $cm^3s^{-1}$ ] térfogati áramlási sebességgel és  $c_1^*(t)$  [ $mól\ cm^{-3}$ ] koncentrációeloszlásban az 1. ábra szerinti K gázkeverőbe és keveredjék össze a  $w_2$  térfogati áramlási sebességű számlálógázzal /pl. metánnal/.



1. ábra: A számlálócső modellje

K: gázkeverő

SZ: számlálócső

Ezután a  $c_1(t)$  koncentrációjú és  $w (= w_1 + w_2)$  térfogati áramlási sebességű gázelegy lépjen be a  $V[\text{cm}^3]$  térfogatú számlálócsőbe. Minthogy a cső sem valódi forrást, sem nyelőt nem tartalmaz és abban gyakorlatilag nyomásesés sincs, a kilépő gázáram térfogati áramlási sebessége ugyancsak  $w$ .

Tegyük fel, hogy a belépő  $c_1(t)$  koncentrációprofil változatlan "alakkal" halad keresztül a számlálócsövön és abból  $\Delta t$  idővel később ugyanaz a profil lép ki, másszóval a cső szerepe a késleltetés. Tekintsünk el a háttérsugárzástól és válasszunk egy olyan  $t_0$  kezdő időpontot, amikor a számlálócső még nem tartalmaz aktiv anyagot, így  $c_1(t_0) = 0$  és  $c_1'(t_0) = 0$  is biztosan fennáll. Ilyen feltételek mellett írjuk fel az  $r(t)$  számlálási sebességet [ $\text{beütés s}^{-1}$ ].

A beütések gyakorisága mindenkor arányos a számlálócsőben lévő sugárzó anyag mennyiségével,  $n(t)$ -vel [ $\text{mól}$ ]. Az arányossági tényező az  $A$  fajlagos aktivitás, de ez csak a bekövetkező bomlások számát adja meg, amit meg kell még szorozni



a számlálócsőre jellemző  $k$  hatásfokfaktorral is.  
Igy a számlálási sebesség:

$$r(t) = k A n(t)$$

A számlálócső aktív anyag tartalma - azzal a fel-  
tételezéssel összhangban, hogy a cső  $t_0$ -ban aktív  
anyagot nem tartalmaz -  $t$  időpontban a következő  
összefüggéssel adható meg:

$$n(t) = \int_{t_0}^t [\dot{n}_1(\tau) - \dot{n}_2(\tau)] d\tau \quad \dots(1)$$

ahol az  $\dot{n}_1(t)$  a be- illetve  $\dot{n}_2(t)$  a kilépő  
anyagáramok  $[\text{mól s}^{-1}]$  az

$$\dot{n}_1(t) = w_1 c_1^*(t) = w c_1(t) \quad \text{és}$$

$$\dot{n}_2(t) = w c_2(t) \quad \dots(2)$$

összefüggésekből számíthatók.

(2) egyenletek figyelembevételével a számlálási sebesség az alábbi módon adható meg:

$$r(t) = k A w \int_{t_0}^t [c_1(\tau) - c_2(\tau)] d\tau \quad \dots(3)$$

Ha az eredeti feltételezésnek megfelelően igaz, hogy  $c_2(t)$  ugyanaz, mint  $c_1(t)$ , csupán  $\Delta t$  idővel késleltetve, akkor

$$c_1(t - \Delta t) \cong c_2(t) \quad \dots(4)$$

ami egyenlőségbe megy át, ha  $c_1(t)$  és  $c_2(t)$  diszperziója megegyezik, vagyis ha a számlálócsőben valóban nem torzul el az eredeti koncentrációeloszlás.

$c_1(t - \Delta t)$  -  $t$  környezetében sorbafejtve

$$c_1(t - \Delta t) \cong \sum_{j=0}^K (-1)^j \frac{c_1^{(j)}(t) \Delta t^j}{j!} \dots \dots (5)$$

$r(t)$  az alábbi módon is felírható:

$$r(t) \cong k A w \int_{t_0}^t \left[ c_1(\tau) - \sum_{j=0}^K (-1)^j \frac{c_1^{(j)}(\tau) \Delta t^j}{j!} \right] d\tau \dots \dots (6)$$

Rövid idejű késleltetés

Elsőként tegyük fel, hogy a  $\Delta t$  tartózkodási idő elegendően kicsiny. Ekkor (5) -nek a legalább másodrendűen kicsiny tagjai elhanyagolhatók, következésképp:

$$\begin{aligned} r(t) &= k A w \Delta t [c_1(t) - c_1(t_0)] = \\ &= k A w \Delta t c_1(t) \end{aligned} \quad \dots(7)$$

mivel  $t_0$  -at úgy választottuk, hogy  $c_1(t_0) = 0$  legyen. Ez az eredmény teljesen megfelel a várakozásnak,  $\Delta t$  ugyanis nem más, mint az aktív anyag átlagos tartózkodási ideje a számlálócsőben:

$$\Delta t = \frac{V}{w} \quad \dots(8)$$

vagyis a számlálási sebesség az

$$\begin{aligned} r(t) &\cong k A V c_1(t) = \frac{k A V w_1}{w} c_1^{\#}(t) = \\ &= \frac{k A V}{w} \dot{n}_1(t) \quad \dots(9) \end{aligned}$$

összefüggéssel adható meg. Ebből látszik, hogy kellően kicsiny  $V$  és/vagy kellően nagy  $w$  esetén egy adott  $t$  időpontban a számlálási sebesség a számlálócsőbe belépő aktív anyag koncentrációjával, illetve időegység alatti mennyiségével arányos. Ez tehát a számlálási sebesség pontos összefüggése arra az esetre, ha az impulzus a számlálócsőben csupán késleltetést szenved és a tartózkodási idő kicsiny.  $\#$

---

$\#$  Később megmutatjuk, hogy az összefüggés érvényessége független a tartózkodási időtől.

Ha egy tetszőleges  $(t_1, t_2)$  időintervallumba eső összes beütésszámot óhajtjuk megkapni,  $t_1, t_2$  határok között integrálnunk kell  $r(t)$  (9) kifejezését:

$$R(t_1, t_2) \cong \frac{k A V w_1}{w} \int_{t_1}^{t_2} c_1^{\#}(t) dt = \frac{k A V}{w} N$$

... (10)

ahol  $w_1 \int_{t_1}^{t_2} c_1^{\#}(t) dt = N$  [mól] az aktiv

komponens kémiai anyagmennyisége, amely a  $(t_1, t_2)$  intervallumban belépett a számlálócsőbe.

Végeredményben tehát differenciális mérő-módban /amikor a számlálási sebességet

regisztráljuk/ a (9), integrális mérőmódban /amikor az aktiv anyag bomlása során egy  $(t_1, t_2)$  időintervallumban létrejött összes impulzust regisztráljuk/ a (10) összefüggés alkalmas a fajlagos aktivitás számítására. (9) csupán elvi lehetőség, hiszen differenciális mérőmód esetén is "a görbe alatti terület" alapján történik a fajlagos aktivitás meghatározása. A  $kV$  szorzat nagyságát /differenciális és integrális mérőmódnál is/ kalibráló kísérletekkel kell megállapítani.

#### Hosszabb idejű késleltetés

Ha  $\Delta t$  nem elég kicsiny, úgy az (5) sorfejtésben további tagokat kell figyelembe venni. Egyszerűség kedvéért csak  $K = 2$ -re írjuk fel az integranduszban az összeget, egyszerűen belátható ugyanis, hogy az eredmény a feltételek kedvező megválasztása esetén független a sorfejtésnél tekintetbe vett tagok számától:

$$\begin{aligned}
 r(t) &\cong k A w \int_{t_0}^t [c_1(\tau) - c_1(\tau) + c_1^{(1)}(\tau) \Delta t - \\
 &\quad - \frac{1}{2} c_1^{(2)}(\tau) \Delta t^2] d\tau = \\
 &= k A w \left\{ \Delta t [c_1(t) - c_1(t_0)] - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\Delta t^2}{2} [c_1^{(1)}(t) - c_1^{(1)}(t_0)] \right\}
 \end{aligned}$$

Feltételezéseink szerint  $c_1(t_0) = c_1^{(1)}(t_0) = 0$   
 következésképp:

$$r(t) \cong \frac{k A w_1 V}{w} c_1^{\#}(t) - \frac{k A w_1 V^2}{2 w^2} c_1^{\# \prime}(t)$$

... (11)



illetve (2) felhasználásával:

$$r(t) \cong k A \left[ \dot{n}_1(t) \Delta t - \frac{d \dot{n}_1(t)}{dt} \cdot \frac{\Delta t^2}{2} \right] \dots (12)$$

(12)-ből látszik, hogy ezúttal  $\frac{d \dot{n}_1(t)}{dt}$  előjele  
határozza meg, hogy  $r(t)$  kisebb vagy nagyobb lesz-e,  
mint az előző esetre számított számlálási sebesség.

(12)-öt a  $t_1, t_2$  határok között integrálva most is megkapjuk az ebben az időintervallumban észlelhető összes beütések számát:

$$R(t_1, t_2) \cong \frac{k A V}{w} N - \frac{k A w_1 V^2}{2 w^2} \left[ c_1^* (t_2) - c_1^* (t_1) \right] \dots (13)$$

(13) kifejezés második tagja azonban mindig zérus, mert  $t_1$  és  $t_2$  időpontokban - a számlálás célszerűen választott kezdeti és végpontjában -

a  $c_1^{\#}(t_1) = c_1^{\#}(t_2) = 0$  áll fenn, hiszen  $t_1$  időpontban még nincs,  $t_2$  időpontban már nincs a számlálócsőben aktív anyag. Így a fajlagos aktivitás (10) összefüggéssel számolható ebben az esetben is.

További esetszétválasztás - miként erre utaltunk korábban - felesleges, hiszen a számlálás kezdeti és végső időpontjának,  $t_1$  és  $t_2$ -nek, célszerű választásával mindig eljuthatunk (10)-hez. /A  $c_1^{\#}(t)$  függvény folytonos és nem negatív volta garantálja, hogy van olyan  $t_1, t_2$  pont, ahol  $c_1^{\#}(t)$  összes deriváltja zérus./

Mivel meggondolásaink alapfeltétele - már-mint, hogy az anyagimpulzus diszperziója a számlálócsőben csekély - gyakorlatilag mindig teljesül, következésképp: egy proporcionális számlálócső által, egy adott anyagimpulzus áthaladásakor integrális mérőmódban számolt beütésszám független az impulzus alakjától és a

fajlagos aktivitás (10) összefüggéssel számolható. A számlálócső térfogatának nagysága egyrészt azzal korlátozza ennek a megállapításnak a helyességét, hogy a térfogat növelésével a  $c_1(t)$  függvény nemcsak késleltetést szenved, hanem torzul is, másrészt azzal, hogy "nagy"  $\Delta t$ -kre (5) véges számú taggal egyre rosszabbul állítja elő  $c_1(t - \Delta t)$ -t, azaz a sorfejtés konvergenciasebessége leromlik.

#### Tetszőleges idejű késleltetés és torzulás

Ha (1)-et az alábbi alakba írjuk

$$n(t) = N_1(t) - N_2(t)$$

ahol  $N_1, N_2$  [mól] az aktiv anyagnak a számlálócsőbe  $t$  ideig betáplált és abból kilépett mennyisége, jól látszik, hogy rögzített  $N_1(t)$ -re és az  $N_1(t)$  ill.  $N_2(t)$ -re vonatkozó analitikus tulajdonságok /hogyan ti.  $N_1, N_2 \longrightarrow N,$

ha  $t \rightarrow \infty$ , mindkettőnek inflexiós pontja van, stb./ teljesülése esetén is  $n(t)$  és ennek következményeként ennek integrálja is /amivel  $R(t_1, t_2)$  arányos/ igen sokféle lehet, emiatt  $R(t_1, t_2)$ -ről semmilyen határozott kijelentést nem tehetünk. Nézetünk szerint /különösen nagy térfogatú számlálócsöveknél/ annak az esetnek lehet talán gyakorlati jelentősége, amikor a cső felveszi a teljes anyagimpulzust anélkül, hogy közben a csövet sugárzó anyag elhagyná, azaz, ha létezik olyan  $t^*$  amelyre  $N_1(t^*) = N$  és ugyanakkor  $N_2(t^*) = 0$ , ekkor ugyanis létezhet egy olyan nem zérus mértékű  $I_t$  tartomány, hogy

$$n(t) = N \quad \text{ha } t \geq t^* \text{ és } t \in I_t$$

Ha több radioaktív komponens egymásutáni megjelenésére lehet számítani, ami valóságos kromatográfiás elválasztásnál természetes, a fenti feltételnek a kereskedelemben kapható számláló-

csövek egy-egy komponensnél és teljesen véletlenszerűen tesznek csak eleget. Egy radioaktív komponenssel végzett elvi kutatásnál azonban a feltétel biztosan teljesíthető.

### Kísérleti rész

Munkánk célkitűzései közé tartozott - mint a bevezetésben már említettük -, hogy megvizsgáljuk, milyen mértékben fogadhatók el helyesnek a számlálócsövek karakterisztikájára, valamint a számlálógáz összetétele és a számlálás határfoka közti összefüggésre vonatkozó irodalmi megállapítások, ha külső  $\gamma$ -sugárforrás helyett, belső  $\beta$ -sugárforrást alkalmazunk. Ezért karakterisztika-vizsgálatokat végeztünk zárt, külső  $\gamma$  és belső  $\beta$ -sugárforrással.

Kísérleteinket egy Perkin-Elmer RGC-170 típusú készülékkel végeztük, amelyhez két - egy 2 [cm]-es és egy 10 [cm]-es névleges térfogatú - számlálócső tartozott. Mindkét számlálócsővel végeztünk kísérleteket. Az alkalmazott számlálógáz nitrogén és metán elegye volt. A határfokfaktort a gázelegy összetételének, a számlálócsőre adott tápfeszültségnek,

valamint a számlálógáz térfogati áramlási sebességének függvényében vizsgáltuk. Azokban a kísérletekben, amelyeket  $^{90}\text{Sr}$  zárt, külső sugárforrással végeztünk, a besugárzási idő minden esetben 15 [s] volt. A radioaktiv széndioxidos kísérleteknél a nitrogén vivőgázáramba juttatott, állandó fajlagos aktivitású jelzett anyag kémiai anyagmennyisége minden mérésnél  $4,01 \times 10^{-6}$  [mól] volt.

Karakterisztika vizsgálatok zárt, külső  $^{90}\text{Sr}$   
és  $^{14}\text{CO}_2$  belső sugárforrásokkal

Külső sugárforrás alkalmazása esetén az  $R(t_1, t_2)^{**}$  integrális beütésszám elvileg független kell, hogy legyen a gázelegy áramlási sebességétől  $w$ , és ez volt a kísérleti tapasztalat is. Adott számlálócsőnél  $R$  csupán a gázelegy összetételétől és a tápfeszültségtől függ. Ennek a függvénykapcsolatnak a jellemzésére  $^{90}\text{Sr}$  zárt, külső sugárforrás segítségével meghatároztuk a számlálócsövek karakterisztikáit, melyek a 2. és 3. ábrán láthatók.

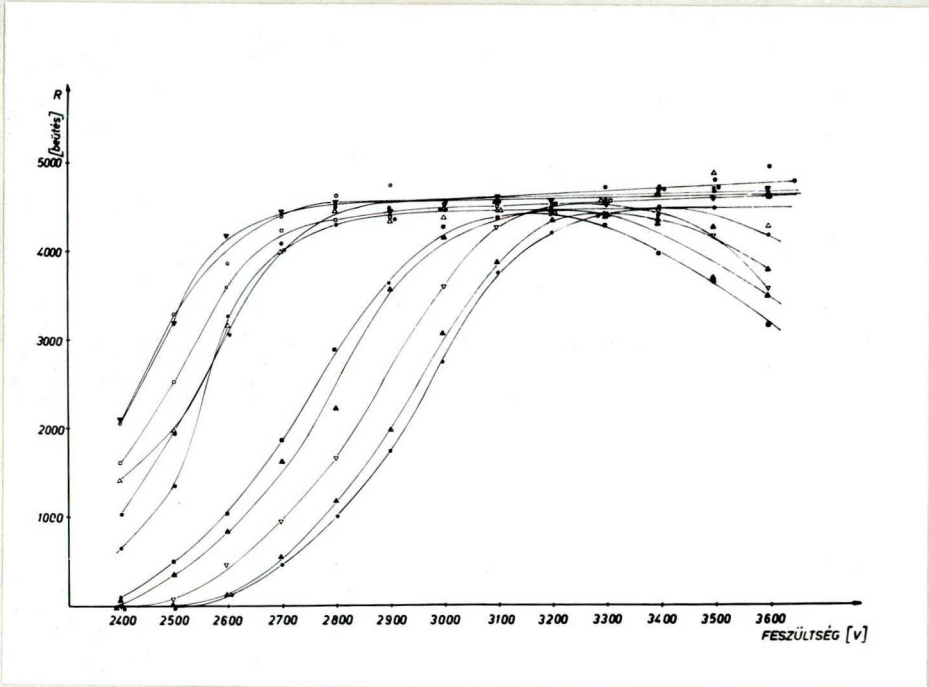
Néhány szerző korábbi eredményeivel [15], [16] egybehangzóan azt találtuk /lásd: 2. és 3. ábra/, hogy a feszültség,  $U$  [V] - gázelegy-összetétel,  $x_M$  [%] -beütésszám,  $R$  [beütés] felületnek létezik egy közel vízszintes platója, mely a metán koncentráció növelésével

---

\*\* A továbbiakban az egyszerűbb írásmód kedvéért az  $R(t_1, t_2)$  [beütés] jelölés helyett  $R$ -t [beütés] használunk.

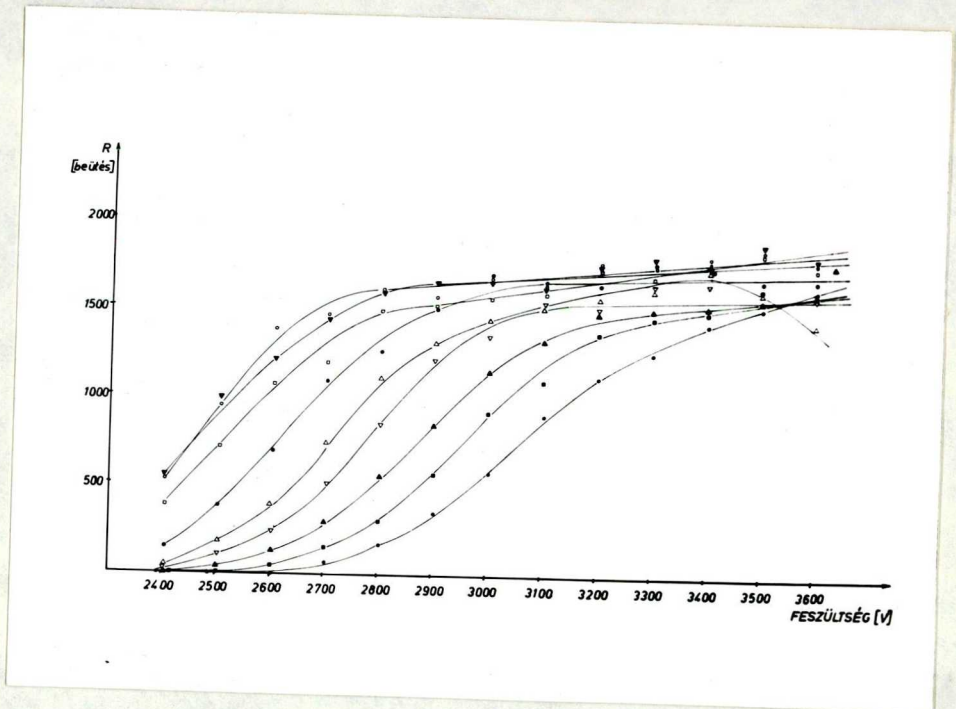
\*\*\* Az  $x_M$  [%] szimbólum jelentése: a metán koncentrációja nitrogénben.





2. ábra: A 10 [cm<sup>3</sup>] térfogatú számlálócső <sup>90</sup>Sr külső sugárforrással mért karakterisztikái

$x_M =$  ▼ 100 [%], ○ 89,4 [%], □ 79,1 [%],  
△ 72,0 [%], ● 68,0 [%], ● 58,6 [%],  
■ 43,2 [%], ▲ 37,4 [%], ▽ 28,8 [%],  
▲ 24,0 [%], ● 21,5 [%].



3. ábra: A 2 [cm<sup>3</sup>] térfogatú számlálócső <sup>90</sup>Sr külső sugárforrással mért karakterisztikái

$x_M =$  ○ 100 [%], ▼ 94,8 [%], □ 76,3 [%],  
● 44,0 [%], △ 55,1 [%], ▽ 38,5 [%],  
▲ 30,9 [%], ■ 22,8 [%], ● 17,2 [%].

szélesedik. A 2 [cm<sup>3</sup>] és 10 [cm<sup>3</sup>] térfogatú számlálócsövekre meghatározott platók vetülete az  $x_M$ , U sikra igen jól egybeesett. A platók magassága nem arányos a számlálócsövek térfogatával. /A térszögfaktor a hosszabb csőnél "elrontja" a hatásfokot./ A metánkoncentráció széles intervallumban az  $U = 3100$  [V] feszültségérték mutatkozott optimális munkapontnak.

A külső karakterisztikák felvételén kívül <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>-vel jelzett gázzal mértük a belső karakterisztikákat. Ebben az esetben - mivel a számlálócsövön radioaktív gázminta halad keresztül - az R beütésszám függ a számlálócsövön átfolyó gáz térfogati áramlási sebességétől,  $w$ , a gáz-elegy összetételétől,  $x_M$ , és a számlálócsőre adott feszültségtől,  $U$ . A belső karakterisztikák felvétele során az  $x_M$  metán koncentrációt és a  $w$ , számláló-gáz áramlási sebességét egymástól függetlenül változtattuk. A radioaktív szén-dioxiddal végzett karakterisztika vizsgálatok esetén az  $R = f(w, U, x_M)$  függvény burkoló-

felületén nem jelölhető ki egy sík tartomány a  $^{90}\text{Sr}$  forrással mért külső karakterisztikákhoz hasonlóan. Azt találtuk, hogy a számlálógáz összetételének tág intervallumában a munkapont szempontjából a 3100 V-os számlálócső-feszültség mutatkozott optimálisnak, ugyanúgy mint a külső karakterisztikáknál. Ilyen értelemben valóban haszonnal jár a külső karakterisztikák felvétele. A továbbiakban rögzítettük az  $U = 3100 \text{ [V]}$ -os feszültséget és minden mérést ezen a munkaponton végeztünk.

Az áramlási sebesség,  $w$ , és a metán koncentráció,  $x_M$ , változtatásának hatása

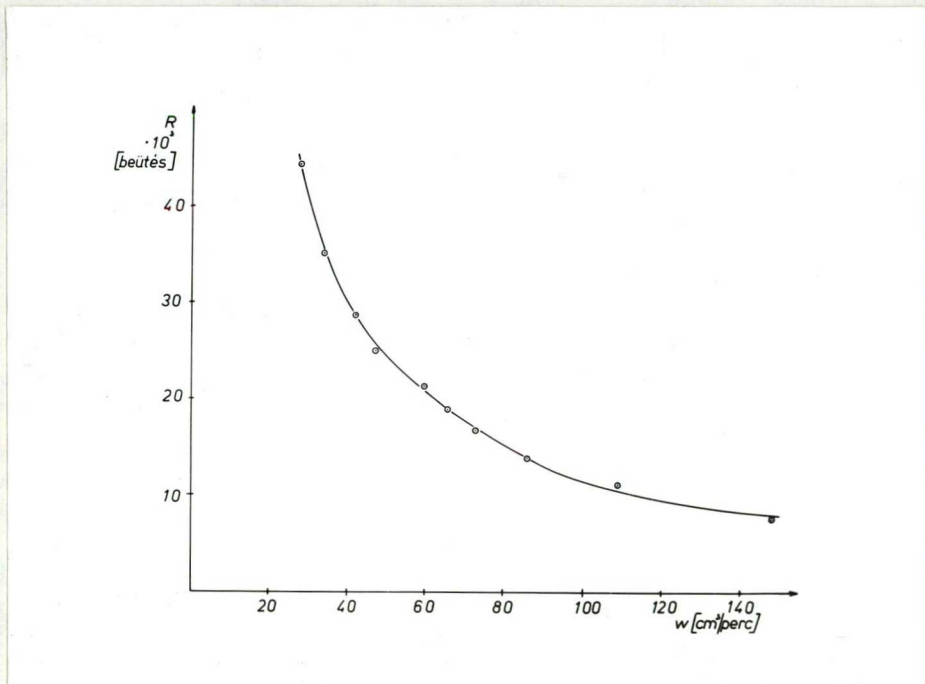
Rögzített  $U (= 3100 \text{ [V]})$  és  $x_M \approx 50 \text{ [%]}$  valamint  $66 \text{ [%]}$  esetén végeztünk kísérleteket úgy, hogy az áramlási sebességet,  $w$ ,  $10\text{-}200 \text{ [cm}^3\text{/perc]}$  között változtattuk. Az áramlási sebesség,  $w$ , növelésével a beütésszám,  $R$ , a 4. ábrán látható módon csökken. A (10) összefüggés értelmében a  $k_A \text{ [beütés mól}^{-1}\text{s}^{-1}]$

szorzatnak függetlennek kell lennie a számlálócsövön átfolyó gázelegy  $w$  térfogati áramlási sebességétől, amit az 5. és 6. ábrán és az I. táblázatban feltüntetett kísérleti eredmények is mutatnak.

Ezekből jól látszik, hogy mérési eredményeinkből a (10) összefüggéssel számolt fajlagos aktivitás független a számlálócsövön átfolyó gázelegy térfogati áramlási sebességétől, így adott  $V$  [cm<sup>3</sup>] térfogatú számlálócső esetén a tartózkodási időtől.

Az I. táblázatból szembetűnik, hogy a fajlagos aktivitás függ a számlálóházban lévő metán koncentrációjától,  $x_M$ -től.

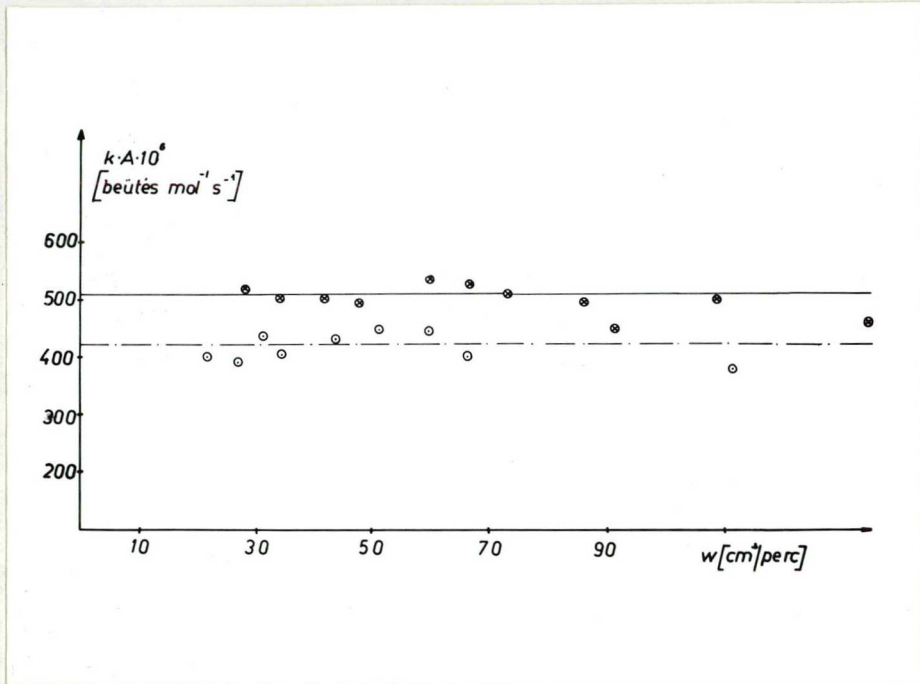
Rögzített  $U = 3100$  [V],  $w = 41,4$  [cm<sup>3</sup>/perc] esetén a 10 [cm<sup>3</sup>]-es névleges térfogatú számlálócsővel széles metán koncentráció tartományban  $/8,7 \leq x_M \leq 77,1/$  kapott R beütésszámokat, azaz lényegében  $x_M$  változásának hatását mutatja a II. táblázat.



4. ábra: A beütésszám változása az áramlási sebesség növelésének hatására

$$V = 10 \text{ [cm}^3\text{]}, \quad U = 3100 \text{ [V]},$$

$$x_M = 50,2 \pm 0,34 \text{ [%]}$$

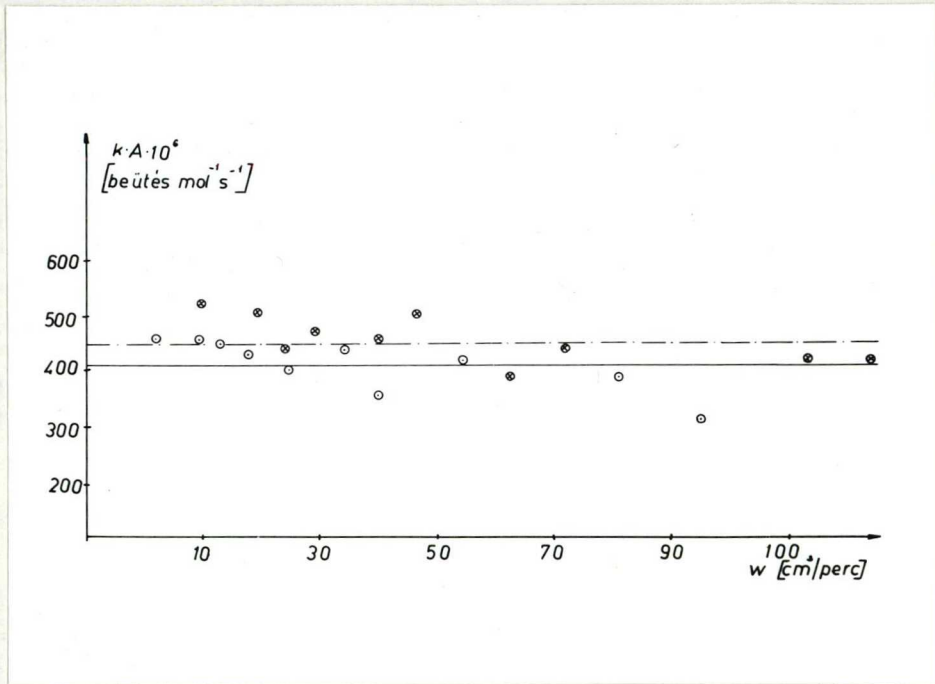


5. ábra: A  $k A = f(w)$  összefüggés

$$U = 3100 \text{ [V]}, \quad V = 10 \text{ [cm}^3\text{]},$$

$$\otimes \quad x_M = 50,2 \pm 0,34 \text{ [%]} \quad \text{és}$$

$$\ominus \quad x_M = 65,2 \pm 0,7 \text{ [%]}$$



6. ábra: A  $k A = f(w)$  összefüggés

$$U = 3100 \text{ [V]}, \quad V = 2 \text{ [cm}^3\text{]},$$

$$\otimes \quad x_M = 50,11 \pm 0,25 \text{ [%]} \quad \text{és}$$

$$\odot \quad x_M = 65,56 \pm 0,3 \text{ [%]}$$



I. táblázat

A két számlálósóval /U = 3100 [V] -on/ mért fajlagos aktivitások

10 [cm <sup>3</sup> ] -es számlálósó		2 [cm <sup>3</sup> ] -es számlálósó	
metán koncentráció $x_M$ [%]	fajlagos aktivitás k A [beütés mól <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> x 10 <sup>6</sup> ]	metán koncentráció $x_M$ [%]	fajlagos aktivitás k A [beütés mól <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> x 10 <sup>6</sup> ]
50,2 ± 0,34	504,94 ± 5,3	50,11 ± 0,25	446,97 ± 9,9
65,2 ± 0,7	432,89 ± 7,1	65,56 ± 0,3	413,05 ± 9,7

II. táblázat

Az integrális beütésszám függése a metán koncentrációtól

Metán koncentráció $x_M$ [%]	Integrális beütésszám R [beütés]
8,7	20115 ± 225
14,6	22746 ± 158
24,8	25459 ± 225
38,4	27630 ± 223
42,3	26470 ± 286
49,1	27230 ± 175
58,2	26070 ± 143
65,7	24320 ± 149
71,1	20070 ± 120
77,1	17770 ± 595

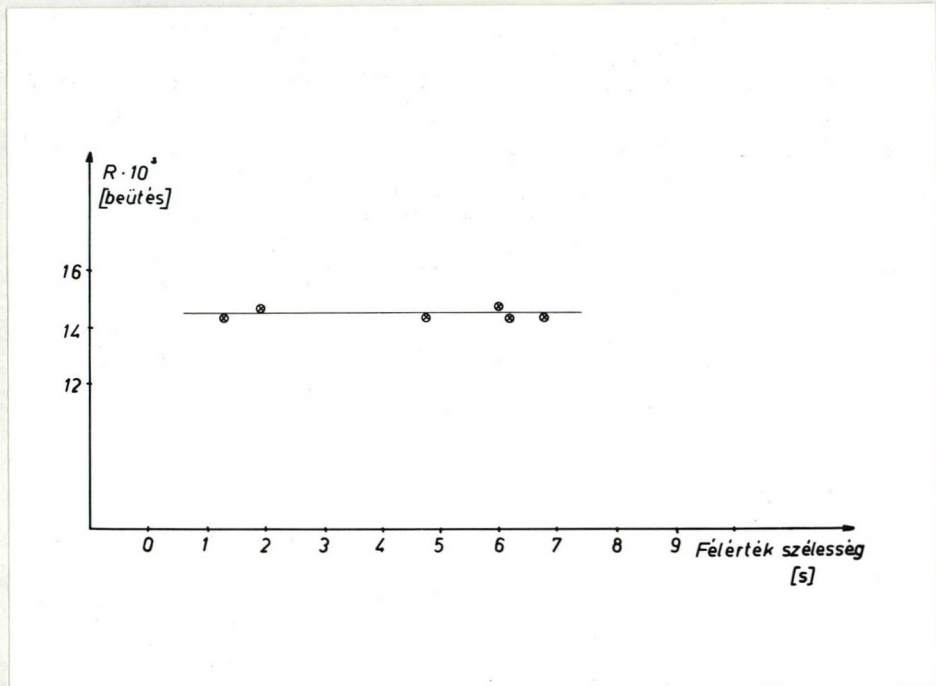
A II. táblázatból látható, hogy  $R$  mind a kisebb, mind a nagyobb metán koncentrációk felé haladva csökken, következésképp létezik egy olyan összetétel, ahol  $R$  /azaz végeredményben a hatásfok/ maximális. Ez esetünkben  $x_M = 42,5$  [%]-nak adódott.

#### A $c_1^*(t)$ alakjának hatása

Végezetül megvizsgáltuk, hogy függ-e az integrális beütésszám,  $R$ , a gázkromatográfiás csúcs "szélességétől" /diszperziójától/. Ezekhez a kísérletekhez  $^{14}\text{C}$ -vel jelzett propilént használtunk. A gázkromatográf nitrogén vivőgázába - minden kísérletben -  $2,4 \times 10^{-6}$  [mól] propilént adagoltunk. A gázkromatográfiás oszlop hosszának növelésével különböző szélességű csúcsok sorozatát állítottuk elő és mértük a megfelelő beütésszámokat.

/Vizsgálatainkat  $U = 3100$  [V],  $w = 30$  [cm<sup>3</sup>/perc],  
 $x_M = 40$  [%],  $V = 10$  [cm<sup>3</sup>] körülmények között  
végeztük./

A csúcsok félértékszélességének függvényében  
ábrázolt  $R$  integrális beütésszámokat a 7.  
ábrán mutatjuk be. A 7. ábrából meggyőzően  
látszik, hogy a gázkromatográfiás csúcs szé-  
lessége /a  $c_1^*(t)$  alakja/ nem befolyásolja  
az  $R$  integrális beütésszám értékét, mint azt  
elméletileg is megmutattuk.



7. ábra: A gázkromatográfiás csúcs félérték-szélességének hatása az integrális beütésszám alakulására

$$U = 3100 \text{ [V]}, \quad w = 30 \text{ [cm}^2\text{/perc]},$$

$$x_M = 40 \text{ [%]}, \quad V = 10 \text{ [cm}^3\text{]}$$

### Összefoglalás

Radiogáz-kromatográfiás célokra levezettünk egy általános elméleti összefüggést, mellyel a fajlagos aktivitás az  $R$  integrális beütésszám ismeretében számolható, függetlenül az aktív anyagimpulzus tartózkodási idejétől a számlálócsőben. Megmutattuk, hogy ez az összefüggés érvényes, ha az anyagimpulzus a számlálócsőben késleltetésen kívül torzulást is szenved.

Megvizsgáltuk a rendelkezésünkre álló két, 2 és 10 [cm<sup>3</sup>]-es Perkin-Elmer gyártmányú számlálócső működési körülményeit külső <sup>90</sup>Sr és belső <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> sugárforrásokkal. Azt találtuk - az irodalmi adatokkal összhangban -, hogy a feszültség-munkapont kitűzéséhez elegendő a számlálócső karakterisztikáit külső sugárforrással kalibrálni.

A mért beütésszámot jelentősen befolyásolja a számlálógáz összetétele; létezik egy, a számlálás hatásfoka szempontjából optimális gázelegy

összetétel, ahol a beütésszám maximális /a számlálást befolyásoló többi paraméter állandó értéke mellett/.

A gázkromatográfiás csúcs diszperziója nincs hatással az észlelt beütésszámra, így keskeny és széles - egyébként azonos aktivitást reprezentáló - gázkromatográfiás csúcsok aktivitása egyaránt jól mérhető a módszerrel.

I R O D A L O M

[1] Ld. pl.: Schay Géza: "A gázkromatográfia alapjai" (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1961).

E. Leibnitz, H. G. Struppe, :  
"Handbuch der Gas-Chromatographie"  
(Akademische Verlagsgesellschaft  
Geest und Portig K.-G. Leipzig,  
1970).

L. Szepesy, C. Sc., : "Gas Chroma-  
tography" (Iliffe Books Ltd.,  
London, 1970).

W. E. Harris, H. W. Habgood, :  
"Programmed Temperature Gas Chroma-  
tography" (John Wiley and Sons,  
Inc., New York, London, Sidney, 1966).

L. S. Ettre, A. Zalatkis, : "The  
Practice of Gas Chromatography"  
(John Wiley and Sons, Inc., New York,  
London, Sidney, 1967).



[2] Ld. pl.: M. B. Nejman, Gál Dezső: "A kinetikus izotópmódszer és alkalmazásai" (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967).

Nagy Lajos György: "Radiokémia és izotóptechnika" (Tankönyvkiadó, Budapest, 1970).

M. Haissinsky: "A magkémia és alkalmazásai" (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1963).

H.-R. Schütte: "Radioaktive Isotope in der organischen Chemie und Biochemie" (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1966).

[3] W. G. Verly, J. R. Rachele, V. Du. Vigneaud, M. L. Edinoff, J. E. Knoll, : J. Am. Chem. Soc., 74, 5941 (1952).

[4] J. B. Evans, J. E. Willard, : J. Am. Chem. Soc., 78, 2908 (1956).

- [5] A. A. Gordus, J. E. Willard, : J. Am. Chem. Soc., 79, 4609 (1957).
- [6] G. Popják, A. E. Lowe, D. Moore, L. Brown, F. A. Smith, : J. Lipid Research, 1, 29-39 (1959); Chem. Abstr., 54, 10409f (1960).
- [7] R. S. H. Chiang, J. E. Willard, : J. Am. Chem. Soc., 74, 6213 (1952).
- [8] R. M. Lemmon, F. Mazzetti, F. Reynolds, M. Calvin, : J. Am. Chem. Soc., 78, 6415 (1956).
- [9] B. Aliprandi, F. Cacace, : Gazz. chim. ital., 89, 2268 (1959); Chem. Abstr., 55, 6364i (1961).
- [10] M. W. Scharpenseel, : Angew. Chem., 73, 615 (1961).
- [11] R. J. Kokes, H. Tobin, P. H. Emmett, : J. Am. Chem. Soc., 77, 5860 (1955).

- [12] H. Simon, H. Daniel, J. Klebe, : Angew. Chem.  
71, 303 (1959).
- [13] S. Mlinkó, T. Szarvas, : Acta Chim. Hung.,  
33, 107-120 (1962).
- [14] S. Mlinkó, I. Gács, T. Szarvas, : Acta Chim.  
Hung., 52 4 , 359-364 (1967).
- [15] F. Drawert, O. Bachmann, : Angew. Chem., 75,  
717 (1963).
- [16] R. Wolfgang, F. S. Rowland, : Anal. Chem.,  
30, 903 (1958).
- [17] J. K. Lee, E. K. C. Lee, B. Musgrave,  
Y. N. Tang, J. W. Root, F. S. Rowland, :  
Anal. Chem., 34, 741 (1962).
- [18] "Durchflussreaktor RGC-170 mit Proportional-  
zählrohr" Bodenseewerk Perkin-Elmer et Co  
GmbH / Überlingen.

Ezúton mondok köszönetet Dr. Fejes Pál professzor Urnak, az Alkalmazott Kémiai Tanszék vezetőjének, hogy lehetővé tette számomra doktori értekezésem elkészítését. Külön köszönöm hasznos tanácsait, melyek munkámhoz igen nagy segítséget nyújtottak.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Varga Károly docens Urnak a sok elméleti és gyakorlati útmutatásért, melyekkel átsegített a téma buktatóin.

Köszönettel tartozom Bagi Ilona laboránsnak a kísérleti munka során nyújtott segítségéért.

