

КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К РАСЧЕТУ ФОРМЫ ПИКА В ТЕРМОХРОМАТОГРАФИИ УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ ВЕЩЕСТВ

© 2021 г. Б. Л. Жуйков*

*Институт ядерных исследований РАН, 117312, Москва, пр. 60-летия Октября, д. 7а
e-mail: bz@inr.ru

Получена 28.04.2020, после доработки 13.09.2020, принята к публикации 21.09.2020

Предложена модель для расчета формы термохроматографического пика на основе уравнения кинетики адсорбции–десорбции для ультрамикрочастиц веществ. С использованием ряда предположений о характере процесса, которые могут быть справедливы в определенном диапазоне параметров эксперимента, получено аналитическое решение кинетического уравнения. Полученные теоретические выражения описывают разные варианты термохроматографии – при быстром введении адсорбата в колонку, при постоянном вводе адсорбата (фронтальная термохроматография) и при экспоненциальном вводе. Показана зависимость формы пика от различных параметров экспериментов – энтальпии адсорбции, времени проведения термохроматографии, величины температурного градиента и др. Теоретические расчеты сравниваются с экспериментальными данными по разделению радионуклидов и результатами расчетов, полученных методом Монте-Карло с использованием другой существующей модели.

Ключевые слова: газовая хроматография, термохроматография, сверхтяжелые элементы

DOI: 10.31857/S0033831121040079

Термохроматография – осаждение веществ на колонке с температурным градиентом – является эффективным газохроматографическим методом разделения, который также позволяет в одном эксперименте определить теплоту адсорбции (десорбции) сразу нескольких веществ на определенной поверхности. Этот метод уже давно нашел широкое применение в радиохимии, в особенности при разделении радиоизотопов различных элементов и изучении свойств новых элементов с состоянием «без носителя» [1–3]. Для теоретической оценки возможностей разделения важно определить как положение максимума термохроматографического пика, так и его ширину и форму.

Максимум термохроматографического пика для ультрамикрочастиц веществ определяется из формул, выведенных в предположении об установлении адсорбционного равновесия (например, [4, 5]), что является термодинамическим подходом.

Расчет формы термохроматографического пика – более сложная задача. В предположении, что в районе пика при фронтальной термохроматографии (постоянный ввод адсорбата в колонку) устанавливается адсорбционное равновесие, форма пика будет представлять собой изобару адсорбции, резко обрывающуюся со стороны низких температур: $b \exp(\Delta H_d^0/RT)$, где T – абсолютная температура в точке колонки (К), ΔH_d^0 – энтальпия десорбции, R – универсальная газовая постоянная, а коэффициент b будет определяться соотношением параметров скорости адсорбции и десорбции. Предположение об установлении адсорбционного равновесия представляется допустимым для определения приблизительного положения пика и его максимума при температуре T_a , но оно, очевидно, слишком грубое для описания реальной формы пика.

Подход, развитый для решения этого вопроса И. Зварой [1, 6], включает моделирование поведе-

ния отдельных атомов методом Монте-Карло исходя из оценок коэффициентов диффузии и характеристик турбулентности, которые в ряде случаев трудно оценить. В данной работе используется другой, кинетический подход, впервые предложенный в работе [7].

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Процесс адсорбции–десорбции молекул с поверхности можно описать следующим уравнением:

$$\partial N/\partial t = W_a - W_d, \quad (1)$$

где $N(t, T)$ – концентрация молекул на поверхности во время t в точке колонки с температурой T ; W_a и W_d – скорости адсорбции и десорбции соответственно.

В том случае, когда скорость адсорбции определяется из молекулярно-кинетических соотношений по соударениям с поверхностью, эту скорость можно записать как

$$W_a = \alpha C(RT/2\pi M)^{1/2}, \quad (2)$$

где C – концентрация молекул в газовой фазе; α – коэффициент аккомодации (прилипания) при соударении молекул или атомов адсорбата с поверхностью; M – молекулярная масса адсорбата.

Скорость десорбции определяется следующим выражением:

$$W_d = N \nu \exp(-E_d^0/RT),$$

где ν – частота колебаний молекул адсорбата на поверхности адсорбента $\nu = 1/\tau_0$, τ_0 – период колебаний; E_d – энергия активации десорбции, которую в случае неактивированной адсорбции можно принять равной стандартной энтальпии десорбции ΔH_d^0 ($\Delta H_d^0 = -\Delta H_a^0$, $\Delta H_d^0 > 0$), тогда

$$W_d = N \nu \exp(-\Delta H_d^0/RT). \quad (3)$$

При равновесии $\partial N/\partial t = 0$. В термодинамическом подходе – в предположении об установлении адсорбционного равновесия и в случае линейного распределения температуры по колонке – температура осаждения (температура максимума термохроматографического пика) T_a (К) определяется из соотношения [4]

$$(t_a Qg/sT_0) \exp(\Delta S_d^0/R) = Ei^*(\Delta H_d^0/RT_a) - Ei^*(\Delta H_d^0/RT_{st}), \quad (4)$$

где ΔS_d^0 – стандартная энтропия десорбции; t_a – продолжительность транспортировки адсорбата по колонке; Q – расход газа-носителя при стандартных условиях (обычно при давлении 1 бар и $T_0 = 298$ К); T_{st} – стартовая температура колонки, К; T_0 – стандартная температура колонки, 289 К; g – величина температурного градиента ($T = T_{st} - gl$), $g > 0$; s – поверхность стационарной фазы на единицу длины колонки; $Ei^*(z)$ – интегральная показательная функция: $Ei^*(z) = e^z/z(1 + 1/z + 1/z^2 + \dots)$.

Можно предложить ряд простых аппроксимаций уравнения (1), связывающего T_a , ΔH_d , ΔS_d^0 и параметры эксперимента [5, 8–10]. Достаточно точное приближение этого уравнения при реальных параметрах экспериментов:

$$\Delta H_d^0/RT_a = \Delta S_d^0/R + \ln(0.11tQg/s). \quad (5)$$

Если скорость адсорбции определять из молекулярно-кинетических соотношений, то

$$\Delta S_d^0 = R \ln [s_0 \nu (2\pi M/RT_a)^{1/2}]. \quad (6)$$

Здесь s_0 – стандартное значение площади колонки на единицу ее длины (принимается равным $1 \text{ см}^2/\text{см}$); ν – частота колебаний адсорбированной молекулы по нормали к поверхности, которую обычно принимают равной частоте вибрации кристаллической решетки фонона в веществе сорбента – около 10^{12} – 10^{13} с^{-1} [4].

В работе [5] используется другое приближение: эффективная ν принимается равной частоте колебания молекул адсорбата на поверхности стационарной фазы такого же химического состава. Тогда эффективную $\nu_{\text{eff}} = \nu/\alpha$ можно оценить из термодинамических данных:

$$\nu_{\text{eff}} = 3.7 \times 10^9 \rho^{-2/3} M^{1/6} T^{-1/2} \exp(\Delta S_s^0/R), \quad (7)$$

где ΔS_s^0 – стандартная энтропия сублимации вещества адсорбата, ρ – плотность вещества адсорбата ($\text{г}/\text{см}^3$). Рассчитанная при таком подходе из экспериментальных данных ΔH_d^0 очень хорошо коррелирует с ΔH_s^0 .

Энтальпию десорбции и ν_{eff} также можно определить из специально поставленных термохроматографических экспериментов (по зависимости температуры осаждения от t и Q) или из экспериментов по изотермической газовой хроматографии.

Таким образом, зная ν_{eff} или ΔS_d^0 и используя корреляцию между корреляцию между ΔH_d^0 и ΔH_s^0 ,

можно теоретически рассчитать температуру максимума термохроматографического пика T_a по уравнению (5).

При рассмотрении формы термохроматографического пика уже нельзя предполагать установление равновесия между газовой и адсорбированной фазами, т.е. в уравнении (1) $\partial N/\partial T \neq 0$, и оно в аналитическом виде не решается. Однако для упрощения можно делать некоторые дополнительные предположения о характере процесса, учитывая реальное соотношение параметров, обычно используемых в экспериментах. Это позволяет вывести аналитическое выражение для формы пика. Как будет показано ниже, полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом.

Уравнение баланса вещества в точке колонки с температурой T (расход газа здесь соответственно QT/T_0) будет иметь следующий вид:

$$\partial N/\partial t = (\partial C/\partial T)gQT/T_0. \quad (8)$$

Рассмотрим процесс транспорта адсорбата при термохроматографии в гладкой трубке ($\sigma = \pi d$, d – диаметр колонки). Сделаем предположение, что концентрация исследуемого вещества в газовой фазе C над точкой с температурой T определяется лишь десорбцией адсорбата с некоторого небольшого предыдущего отрезка длины колонки $\Delta l = \theta/g$ (эффективное значение температурного отрезка θ оценим ниже). Очевидно, это предположение может быть справедливым лишь при небольших скоростях, при отсутствии «проскока» в ламинарном течении газа, при не очень высоком температурном или, наоборот, при не очень низком температурном градиенте, либо когда в транспорте адсорбата по колонке весьма существенную роль играет диффузия по поверхности трубки (в последнем случае можно говорить о некоторой эффективной энергии активации десорбции–диффузии E_d , а не об энтальпии десорбции ΔH_d^0).

Рассмотрим теперь случай, когда в начальный момент времени все вещество адсорбата $N_{\theta,0}$ распределено вблизи точки T в отрезке $[T + \theta, T]$ и нет переноса адсорбата непосредственно из более высокотемпературной части колонки. Тогда, считая, что θ мало ($-\partial C/\partial T \cong C/\theta$), из уравнения баланса вещества по трубке (5) получаем:

$$-C/\theta = (\partial N_{\theta}/\partial t)T_{\theta}/(QgT). \quad (9)$$

Подставляем отсюда значение C в (1) с учетом (2) и (3):

$$\partial N_{\theta}/\partial t = -(\partial N_{\theta}/\partial t)\alpha s \theta T_{\theta}/[(QgT)(RT/2\pi M)^{1/2}] - N_{\theta}v \exp(-\Delta H_d^0/RT) \quad (10)$$

Уравнение (10) легко решить методом разделения переменных. Разделяя N_{θ} и t и интегрируя по t , получаем

$$N_{\theta}/N_{\theta 0} = \exp[-ht \exp(-\Delta H_d^0/RT)], \quad (11)$$

где

$$h = v/[\alpha s \theta T_{\theta}(RT/2\pi M)^{1/2}/(QgT) + 1]. \quad (12)$$

Формула (11) показывает, как уменьшится концентрация адсорбата через время t у точки T , если не будет дополнительного переноса адсорбата в отрезок $[T + \theta, T]$.

Рассмотрим теперь процесс термохроматографии в случае быстрого испарения адсорбата из стартовой точки.

Сделаем предположение, что по прошествии достаточно большого времени t с момента полного испарения со старта форма пика в этом случае (и только в этом случае) мало зависит от закона испарения и от первоначального распределения адсорбата в высокотемпературной части колонки, т.е. это вариант быстрого ввода адсорбата в колонку. Для точки T в зоне пика в момент времени t доля вещества, не прошедшего за эту точку, будет

$$(1/g)(\int N dT)/n_0$$

(n_0 – общее количество адсорбата). По последнему предположению такая же часть останется, если весь адсорбат будет сосредоточен вблизи точки T в отрезке $[T + \theta, T]$. Тогда из (11) получаем:

$$(1/g)(\int_{T_s}^T N dT)/n_0 = \exp[-ht \exp(-\Delta H_d^0/RT)] \quad (13)$$

Дифференцируем по T , предполагая слабую зависимость h и θ от T по сравнению с зависимостью $\exp(\Delta H_d/RT)$, получаем аналитическое выражение для N в случае быстрого ввода:

$$N = n_0 g \exp[-ht \exp(-\Delta H_d/RT)] \cdot ht \exp(-\Delta H_d/RT) \cdot \Delta H_d/RT^2. \quad (14)$$

Интеграл этой функции по T от 0 до ∞ равен n_0 , т.е. площадь всего пика соответствует общему количеству адсорбата.

Для определения максимума пика (условие $\partial N/\partial T = 0$ в точке T_a) дифференцируем (14) по T и находим

$$\Delta H_d/RT_a = \ln \{vt[\alpha s \theta T_0(RT_a/2\pi M)^{1/2}/(QgT_a) + 1]^{-1}[1 - 2RT_a/\Delta H_d]^{-1}\}. \quad (15)$$

Исходя из того, что $\Delta H_d^0/RT_a \approx 33$, при обычных значениях параметров [5] можно принять

$$\Delta H_d/RT_a \approx \ln \{vt[\alpha s \theta T_0(RT_a/2\pi M)^{1/2}/(QgT_a) + 1]^{-1}\}. \quad (16)$$

Чтобы оценить эффективное значение θ в формуле (12), приравняем это выражение к формуле, полученной для максимума T_a в случае равновесия. С учетом (5) и (6) получаем

$$\Delta H_d^0/RT_a = \ln [vtQg\Delta H_d^0/\alpha s T_0 T_a R(RT_a/2\pi M)^{1/2}]. \quad (17)$$

Приравнявая (16) и (17), с учетом $\Delta H_d^0/RT_a \approx 33$ получаем:

$$\theta = RT_a^2/\Delta H_d - T_a Qg(2\pi M/RT_a)^{1/2}/(\alpha s T_0) \approx RT_a^2/\Delta H_d \approx 9 \times 10^{-4} \Delta H_d/R. \quad (18)$$

Рассмотрим теперь общий случай, когда в колонку поступает $n(t)$ адсорбата в единицу времени. Величина n может быть постоянной в течение всего опыта (фронтальная термохроматография) или меняться в зависимости от времени t . Тогда представим N_{gen} как наложение серии пиков $N(\tau, T)$ при быстром испарении в интервале времени от 0 до t :

$$N_{\text{gen}} = \int_0^t N(t-\tau) n(\tau) d\tau, \quad (19)$$

где τ – переменная интегрирования по времени.

Из (14) и (19) получаем

$$N_{\text{gen}} = gh \exp(-\Delta H_d/RT) \Delta H_d/RT^2 \int_0^t \{n(\tau)(t-\tau) \exp[-h(t-\tau)\exp(-\Delta H_d/RT)]\} d\tau. \quad (20)$$

В случае фронтальной термохроматографии ($n(\tau) = n_{\text{fr}} = \text{const}$) интегрирование по частям дает

$$N_{\text{fr}} = n_{\text{fr}} g t \Delta H_d/RT^2 (1 - xe^{-x} - e^{-x})/x, \quad (21)$$

где $x = ht \exp(-\Delta H_d/RT)$.

В случае экспоненциального испарения из стартовой точки $n(t) = n_0 \exp(-bt)$, где b можно выразить как $[\ln(100/y)]/t$, а y – процентная доля адсорбата,

оставшегося в стартовой точке через время t . Тогда из (20) получаем

$$N_{\text{exp}} = n_0 g (\Delta H_d/RT^2) x e^{-x} (1/z^2) (e^z - z - 1) \ln(100/y), \quad (22)$$

где n_0 – общее количество адсорбата, $z = x - \ln(100/y)$. Таким образом, предложенная модель позволяет рассчитывать форму термохроматографического пика в определенном диапазоне параметров эксперимента, что наряду с температурой осаждения определяет возможности разделения различных веществ в термохроматографии.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМЫ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПИКА И СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИ РАССЧИТАННОЙ ФОРМЫ ПИКА С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Чтобы точно сравнить теоретические расчеты формы термохроматографического пика с экспериментальными данными, очевидно, требуется специальное исследование. Пока точные экспериментальные данные ограничены.

По данной модели адсорбат транспортируется в зоне пика в газе преимущественно вдоль стенок трубки. Важную роль в интерпретации играет величина условная величина θ (в К), характеризующая длину отрезка, за который «проскок» осаждаемого вещества в зоне пика не происходит. В принципе эту эффективную величину можно определить независимо, но мы ее здесь вычисляем исходя из положения, что максимум термохроматографического пика определяется термодинамическими характеристиками процесса адсорбции–десорбции. Например, в случае $\Delta H_d \sim 120$ кДж/моль (с параметрами эксперимента на рис. 1) величина θ получается около 13 К (температурный градиент – 20 К/см) при общей ширине пика примерно 170 К. В данном приближении эффективная величина практически определяется из уравнения для молекулярно-кинетического равновесия и поэтому существенно не зависит от коэффициента диффузии в газе. Очевидно, что принятые нами предположения более корректны при относительно низких скоростях газа в колонке, высоких температурах осаждения, небольшом диаметре трубки колонки и умеренном значении температурного градиента. При

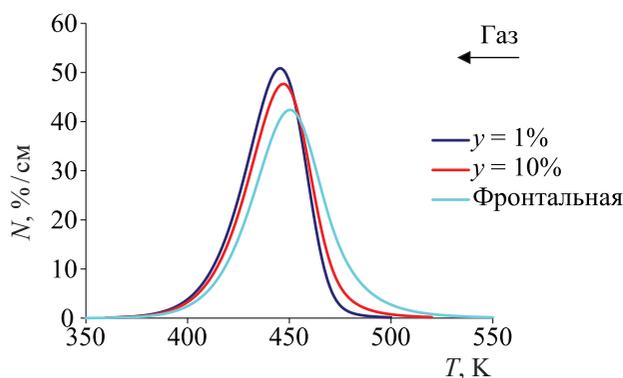


Рис. 1. Форма пика в случае фронтальной и экспоненциального ввода в колонку (y – остаток на старте при экспоненциальном вводе). Значения параметров: $\Delta H_d = 120$ кДж/моль, $g = 20$ К/см, $t_a = 3600$ с, $Q = 20$ см³/с, $M = 200$, $s = 2$ см²/см, $v = 10^{13}$ с⁻¹, $\alpha = 1$.

таких значениях параметров эксперимента система близка к равновесной, и поэтому диффузия не столь существенна. В то же время при очень низком значении температурного градиента отрезок θ получится очень большим, что не отвечает физическому смыслу модели и не может служить для аппроксимации дифференцирования [в уравнении (9)]. А при очень высоком значении температурного градиента отрезок θ получится очень малым, и, очевидно, возможен весьма существенный «заброс» вещества не только из предыдущего отрезка.

При других параметрах эксперимента скорость адсорбции в существенной степени может определяться диффузией ультрамалого количества вещества в газе к стенкам, и величины θ и h должны зависеть от коэффициента диффузии [вместо значения из уравнения (18)]. Такой вариант модели, которая, возможно будет применима и в более широких случаях, также можно построить. Но тогда и температурное значение для максимума пика также должно несколько зависеть от параметров диффузии, и T_a может значительно отличаться от значений, рассчитанных по общепринятым формулам (4)–(6). Коэффициенты диффузии ультрамалых количеств веществ в газе довольно трудно рассчитать, и требуются специальные эксперименты для их определения.

Конкретные границы значений параметров для использования данного приближения можно достаточно обоснованно определить только после постановки специальных экспериментов.

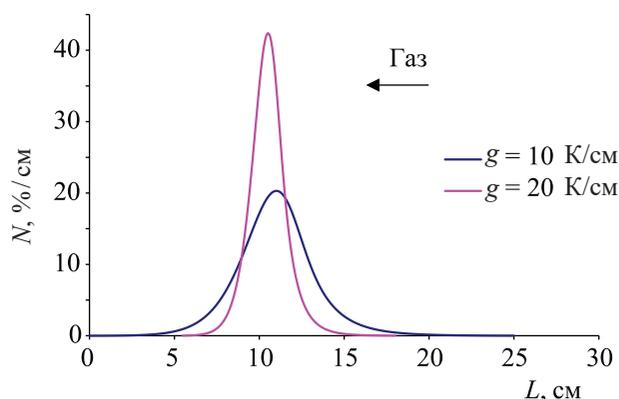


Рис. 2. Форма пика при различных значениях температурного градиента g при экспоненциальном вводе адсорбата в колонку ($y = 1\%$). Значения параметров: $\Delta H_d = 120$ кДж/моль, $t = 3600$ с, $Q = 20$ см³/с, $M = 200$, $s = 2$ см²/см, $v = 10^{13}$ с⁻¹, $\alpha = 1$.

Рассмотрим некоторые закономерности в форме термохроматографического пика, следующие из данной модели.

На рис. 1 показана форма пика в зависимости от ввода адсорбата в колонку. Естественно, при экспоненциальном вводе адсорбата в колонку пик несколько уже. Но в силу сделанных в данной модели предположений более быстрый ввод адсорбата в колонку приводит лишь к незначительному сужению пика.

В случае фронтальной термохроматографии, когда T относительно велико (высокотемпературная часть пика), правые слагаемые в уравнении (21) стремятся к 0, и формула переходит в точности в изобару адсорбции $N \sim \exp(-\Delta H_d/RT)$. В низкотемпературной части пика $e^{-x} \rightarrow 1 - x$, и получаем, как и при других законах ввода адсорбата в колонку, что $N \sim 1/T^2 \exp(\Delta H_d/RT)$, т.е. в низкотемпературной зоне пика все еще происходит десорбция, определяемая в основном величинами ΔH_d и T . Таким образом, по данной модели получается, что от температурного градиента зависит не только высокотемпературная часть пика (что достаточно очевидно), но и низкотемпературная часть пика (в первом приближении – обратно пропорциональна, см. рис. 2). Из данной модели следует, что даже при резком температурном градиенте при точном анализе пиков можно достигнуть хорошего разделения.

По модели И. Звары [1, 6], форма низкотемпературной части пика определяется в основном коэффициентом диффузии и почти не зависит от

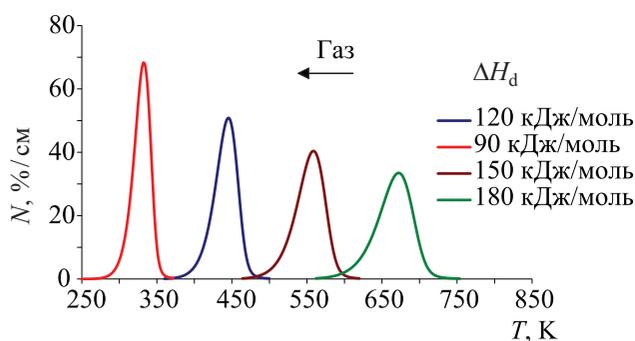


Рис. 3. Форма пика для разных значений энтальпии десорбции ΔH_d . Значения параметров: $g = 20$ К/см, $t = 3600$ с, $Q = 20$ см³/с, $M = 200$, $s = 2$ см²/см, $v = 10^{13}$ с⁻¹, $\alpha = 1$, $\gamma = 1\%$.

температуры, поэтому данный подход критикуется в работе [1, с. 99–100]. Однако имеющиеся экспериментальные данные неоднозначны, и необходимы специальные эксперименты, чтобы определить, какая из моделей лучше описывает процесс.

Если вещество относительно легколетуче, оно образует значительно более острый пик за счет более низкого значения энтальпии десорбции ΔH_d (рис. 3). В экспериментах, например, в нашей работе [8], пик осаждения ртути, как правило, более острый, чем пики Pb, Bi, Tl.

В ряде других экспериментов, наоборот, низкотемпературные пики более широкие. Это объясняется тем, что очень часто в реальной постановке опыта величина температурного градиента уменьшается при понижении температуры. На рис. 4 по-

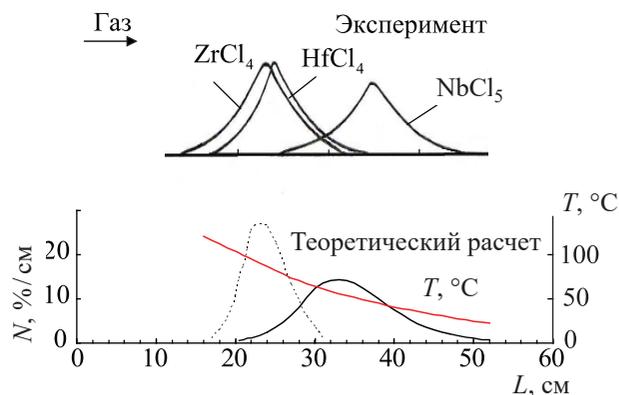


Рис. 4. Экспериментально измеренные формы пиков в режиме off-line при термохроматографии радионуклидов циркония, гафния и ниобия в виде хлоридов [9] (вверху) и теоретически рассчитанные по формуле (22) для тех же значений экспериментальных параметров (внизу). Учтены разные средние значения температурного градиента g для левых пиков ($ZrCl_4$ и $HfCl_4$) и правого пика ($NbCl_5$).

казан такой пример (экспериментальные данные из работы [9]), который хорошо согласуется с нашими расчетами, учитывающими, что температурный градиент по колонке изменяется.

При увеличении продолжительность транспортировки адсорбата по колонке t (или увеличении периода полураспада радионуклида в опытах, проведенных в режиме on-line) пик сдвигается в низкотемпературную область, при этом он несколько сужается (рис. 5).

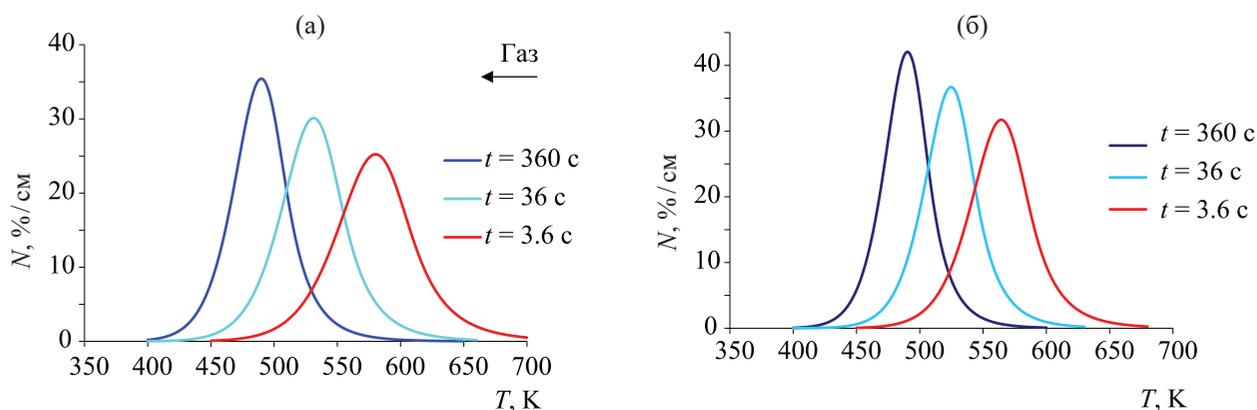


Рис. 5. Форма и положение пика в зависимости от времени проведения эксперимента (t) при различных значениях A (или ΔS_d^0) при сравнимых температурах осаждения. Значения параметров: $g = 20$ К/см, $t = 3600$ с, $Q = 20$ см³/с, $M = 200$, $s = 2$ см²/см, $v = 10^{13}$ с⁻¹, фронтальный ввод в колонку; (а) $\alpha = 1$ (т.е. $\Delta S_d^0 = 177$ Дж/моль·К), $\Delta H_d = 120$ кДж/моль; $\alpha = 1$, $\gamma = 1\%$; (б) $\alpha = 0.001$ (т.е. $\Delta S_d^0 \approx 235$ Дж/моль·К), $\Delta H_d = 142.5$ кДж/моль.

При малых значениях коэффициента accommodations α , т.е. при больших значениях энтропии ΔS_d^0 , положение пика меньше зависит от t , при этом форма пика при аналогичных температурах осаждения становится несколько более острая (ср. рис. 5, а, б).

Интересно рассмотреть случай активированной адсорбции, когда энтальпия десорбции является разницей между энергией активации десорбции и энергией активации адсорбции $\Delta H_d = E_{des} - E_{ads}$. Уравнение (10) тогда переходит в следующие:

$$\frac{\partial N_\theta}{\partial t} = -(\partial N_\theta / \partial t) \alpha s \theta T_0 [(QgT)(RT/2\pi M)^{1/2}] \exp(-E_{адс}/RT) - N_\theta v \exp(-E_{дес}/RT), \quad (23)$$

$$N_\theta / N_{\theta 0} = \exp[-h_a t \exp(-E_{дес}/RT)], \quad (24)$$

где

$$h_a = v / [\exp(-E_{адс}/RT) \alpha s \theta T_0 (RT/2\pi M)^{1/2} / (QgT) + 1]. \quad (25)$$

При небольшой энергии активации адсорбции, когда $\exp(-E_{адс}/RT) \alpha s \theta T_0 (RT/2\pi M)^{1/2} / (QgT) \gg 1$, эти уравнения переходят в аналогичные для неактивированной адсорбции, и форма и максимум пика должны мало отличаться от неактивированной адсорбции при той же ΔH_d . Однако уже при энергии активации адсорбции около 20 кДж/моль скорость адсорбции окажется существенно снижена. При $\exp(-E_{адс}/RT) \alpha s \theta T_0 (RT/2\pi M)^{1/2} / (QgT) \ll 1$ температура осаждения будет соответствовать не энтальпии реакции десорбции, как это принималось выше, а энергии активации десорбции $E_{дес}$, большей по величине, т.е. пик смещается в область более высокой температуры, не отвечающей ΔH_d , а форма пика будет несколько острее при той же температуре осаждения (большая величина h). Пик также будет медленнее двигаться по колонке (большая энергия активации десорбции затрудняет активный переход адсорбата в газовую фазу). Однако большая энергия активации адсорбции может приводить и к тому, что адсорбция будет осуществляться и по другому конкурирующему механизму при более низкой температуре. Это может привести, наоборот, к широкому, сложному по форме пику осаждения или к образованию отдельного пика при низкой температуре.

На форму пика могут влиять и другие факторы, которые не всегда можно описать в рамках предложенной нами модели. Например, мы наблюдали в некоторых экспериментах свидетельства того, что

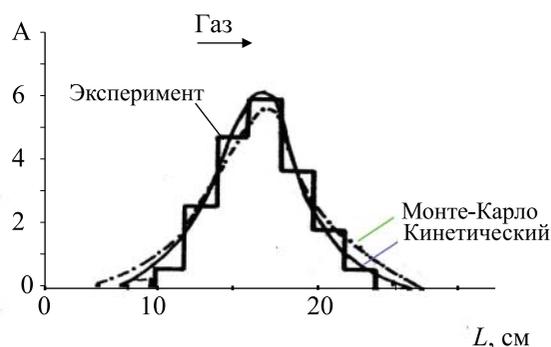


Рис. 6. Сравнение экспериментально измеренной формы пика бромид гафния-166 ($T_{1/2} = 350$ с) в токе $\text{Br}_2 + \text{VBr}_3$ в режиме on-line (гистограмма) [10] с теоретически рассчитанной с использованием кинетического подхода [формула (21)] и методом Монте-Карло [6].

адсорбат диффундирует внутрь материала колонки. Пик в этом случае сильно расширяется.

На рис. 6 приведено сравнение экспериментально измеренной формы пика для бромид гафния-166 ($T_{1/2} = 350$ с) в режиме on-line [10] с теоретически рассчитанной по кинетическому подходу [формула (21)] и по методу Монте-Карло [6]. Обе модели хорошо описывают экспериментальные данные в этом случае, однако для более детального рассмотрения необходимо провести специальное исследование.

При проведении термохроматографии в режиме on-line на ускорителе наличие ионов и радикалов в газе может изменять химическое состояние ультрамалых количеств разделяемых веществ. Под пучком ускоренных ионов могут синтезироваться иные соединения, чем в модельных экспериментах вне пучка. Влияние химического состояния и различных равновесных химических процессов на границе газ-твердое тело в термохроматографии подробно рассмотрено в работе [5].

Но при проведении экспериментов на пучке ускоренных ионов также и кинетика сорбции ионов и радикалов из газа на поверхность колонки в принципе может быть иной, чем кинетика сорбции атомов или молекул. Образование же радикалов в твердой фазе на поверхности колонки вне пучка ускоренных ионов вряд ли существенно, и их десорбция не должна повлиять на форму пика. По данной модели форма пика определяется в основном температурным фактором, который влияет гораздо больше на скорость десорбции, нежели на скорость адсорбции (если только скорость адсор-

бции не определяется химической реакцией с высокой энергией активации). Видимо, поэтому мы, как правило, не наблюдали существенной разницы формы термохроматографического пика при проведении модельных опытов и в опытах на ускорителе. Хотя в определенных химических системах такая разница возможна, и ее можно определить, сравнивая результаты экспериментов без пучка ионов и с пучком разной интенсивности.

В целом расчеты дают качественно правильные результаты и неплохо согласуются с экспериментом. Это говорит о том, что сделанные предположения и допущения достаточно реальны, причем не только в опытах off-line, где чаще используют малые скорости газа, но также и в опытах on-line, где скорости газа большие и скорость диффузии в газе должна играть большую роль.

В целом данная теоретическая модель, несмотря на свой приближенный характер, позволяет понять многие экспериментальные данные, полученные разными авторами для формы термохроматографического пика.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор признателен проф. И. Зваре за постановку задачи и конструктивную критику.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zvara I.* The Inorganic Radiochemistry of Heavy Elements. Springer, 2008. 225 p.
2. *Merinis J., Bouissieres G.* // Anal. Chim. Acta. 1961. Vol. 25, N. 5. P. 498–504.
3. *Bayar B., Vocilka I., Zaitseva N.G., Novgorodov A.F.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1978. Vol. 34. P. 63–74.
4. *Eichler B., Zvara I.* // Radiochim. Acta. 1982. Vol. 30. P. 233–238.
5. *Жуйков Б.Л.* //Радиохимия. 2019. Т. 61. С. 386–396.
6. *Zvara I.* // Radiochim. Acta. 1985. Vol. 38. P. 95–101.
7. *Жуйков Б.Л.* Методы разделения летучих элементов и оксидов в поиске сверхтяжелых элементов и при получении радиоизотопов: Дис. ... к.х.н. М.: МГУ, химический ф-т, 1982. 233 с.
8. *Жуйков Б.Л.* Разделение летучих элементов и оксидов: термохроматография и использование химических фильтров: Сообщ. ОИЯИ P12-82-63. Дубна, 1982. 20 с. Report ORNL-TR-5125. Oak Ridge, USA, 1984.
9. *Ким У Зин, Тимохин С.Н., Звара И.* // Isotopenpraxis. 1988. Vol. 24. P. 30.
10. *Звара И., Айхлер Б., Доманов В.П., Жуйков Б.Л. и др.* // Междунар. школа-семинар по физике тяжелых ионов (Алушта, 1983). Сообщение ОИЯИ D7-83-644. Дубна, 1983. С. 76–85.