

с 448
7-818

13/X-69

P12 - 4547

Ю.Т.Чубурков, Г.В.Букланов, И.Звара

**ВРЕМЯ УДЕРЖИВАНИЯ ХЛОРИДОВ НИОБИЯ,
ГАФНИЯ И ИНДИЯ НА СТЕКЛЯННОЙ
КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКЕ И ТЕПЛОТА
АДСОРБЦИИ**

с 448
7-818

13/X-69

P12 - 4547

Ю.Т.Чубурков, Г.В.Букланов, И.Звара

ВРЕМЯ УДЕРЖИВАНИЯ ХЛОРИДОВ НИОБИЯ,
ГАФНИЯ И ИНДИЯ НА СТЕКЛЯННОЙ
КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКЕ И ТЕПЛОТА
АДСОРБЦИИ

P12 - 4547

Ю.Т.Чубурков, Г.В.Букланов, И.Звара

ВРЕМЯ УДЕРЖИВАНИЯ ХЛОРИДОВ НИОБИЯ,
ГАФНИЯ И ИНДИЯ НА СТЕКЛЯННОЙ
КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКЕ И ТЕПЛОТА
АДСОРБЦИИ

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

8004/2
49

При использовании экспрессного газо-адсорбционного метода /1,2,3/ выделения короткоживущих нуклидов из смеси продуктов ядерных реакций необходимо иметь возможность предварительно оценивать время удерживания (\bar{t}_R) изучаемых соединений на хроматографической колонке.

В идеальной линейной газовой хроматографии при прочих равных условиях время удерживания микрокомпонента определяется теплотой адсорбции, которая не зависит от параметров колонки и скорости потока /4/:

$$\bar{t}_R = f(Q_a).$$

В настоящей работе для оценки эффективной теплоты адсорбции хлоридов ниобия, гафния и индия на стекле, модифицированном парами тионилхлорида, было измерено время удерживания хлоридов на капиллярной колонке с использованием радиоактивных изотопов.

Известны попытки нахождения зависимости между теплотой адсорбции и теплотой испарения (L) вещества. Так, например, согласно О.Шмидту /5/, в некоторых случаях справедливо соотношение:

$$Q_a = k\sqrt{L}.$$

Нами рассмотрена корреляция величин Q_a , полученных в данной работе, а также в других экспериментах /1,2,6/, со значениями L для хлоридов некоторых переходных металлов.

Экспериментальная часть

Схема хроматографической установки представлена на рис. 1. Основной частью установки являлся стеклянный капилляр 6 (стекло ЗС-8) с внутренним диаметром около одного миллиметра. С одного конца капилляра имелось расширение для ввода лодочки с веществом, содержащим радиоактивный изотоп. Сам капилляр помещался в толстостенную медную трубку 5 и обогревался электронагревателями 4. Контроль за температурой осуществлялся с помощью терморпар 7. На рис. 1 показан типичный ход изменения температуры вдоль капилляра. На последнем участке газового тракта температура уменьшалась по ходу газа на $3-10^{\circ}/\text{см}$.

В качестве рабочего газа применялся азот (99,9%) при расходе $0,3-0,4 \text{ см}^3/\text{сек}$ (приведено к нормальным условиям), насыщенный парами SOCl_2 . Для этого газ пропусклся через термостатированный барботер 1 с жидким тионилхлоридом. Давление паров тионилхлорида P и температура на изотермическом участке капилляра указаны в таблице 1. Контроль за величиной P осуществлялся по изменению pH раствора, через который проходила определенная порция рабочего газа. Полученные значения достаточно хорошо совпадают с литературными данными по упругости пара SOCl_2 . Определено время, необходимое для насыщения поверхности капилляра при 20°C и разных P (см. рис. 2). Для нахождения числа молекул тионилхлорида, сорбированных на единицу поверхности капилляра (N_s), капилляр после установления равновесия извлекался из установки и промывался дистиллированной водой. По изменению pH промывного раствора определялось число адсорбированных молекул тионилхлорида.

Все капилляры непосредственно перед опытом в течение $0,5-1$ часа обрабатывались парами тионилхлорида при повышенной температуре.

В опытах использовались изотопы ^{95}Nb , ^{181}Hf и ^{114}In . Раствор, содержащий радиоактивные атомы, высушивался в кварцевой лодочке 2; остаток несколько раз обрабатывался жидким тионилхлоридом. Затем лодочка помещалась в камеру для хлорирования. Хлорирование велось при $450-500^{\circ}\text{C}$ ¹⁶ в течении 30 секунд. Отгонялось около $50-70\%$ активности.

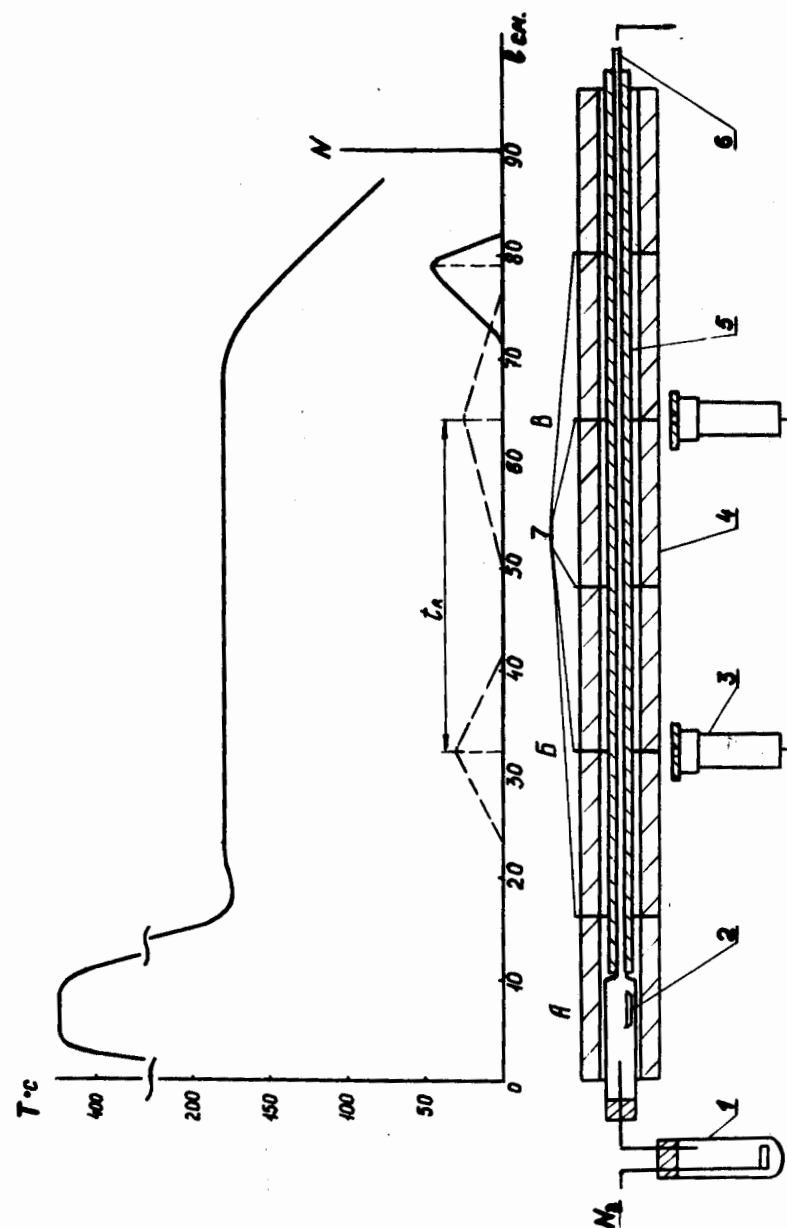


Рис.1. Схема экспериментальной установки (объяснение в тексте).

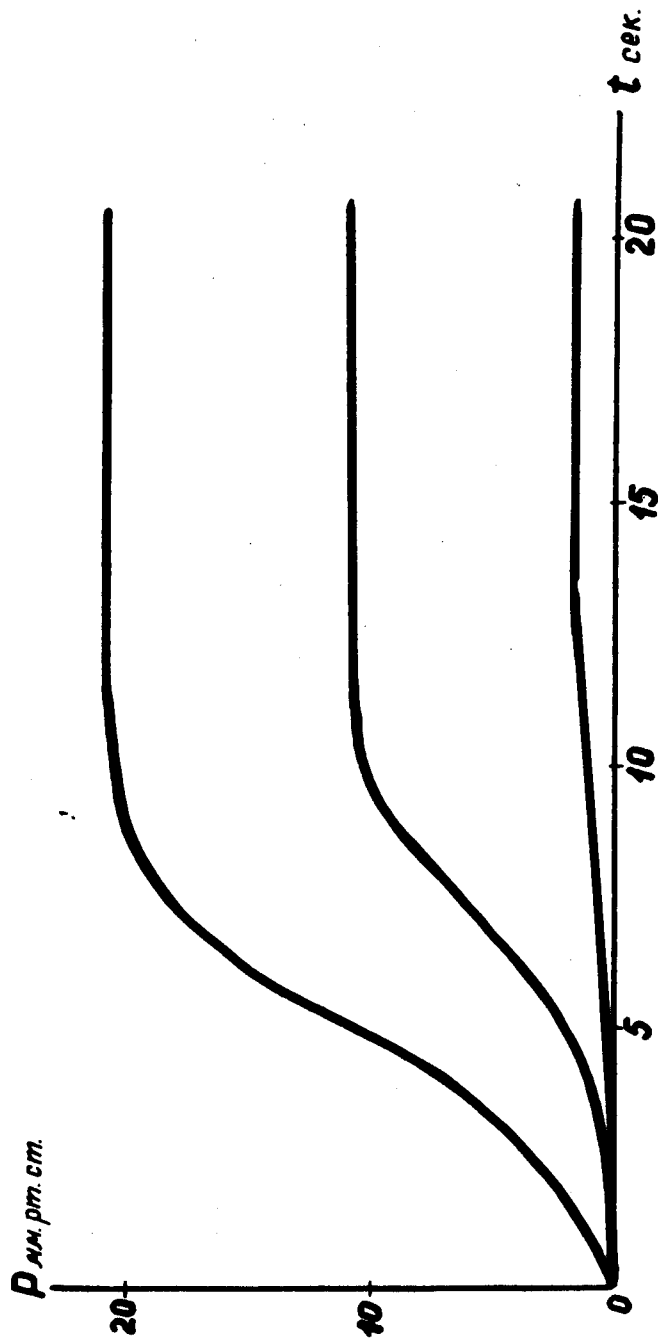


Рис.2. Зависимость $P-t$ для паров тионилхлорида на выходе капиллярной колонки при 290°K и разных исходных парциальных давлениях SOCl_2 . Размеры капилляра: ϕ 1 мм, $l = 1000$ мм.

Контроль за изменением уровня активности (N) в точках "А", "Б", и "В" (см. рис. 1) осуществлялся γ -сцинтилляционным передвижным счетчиком 3 с кристаллом NaJ(Tl) и записью показаний на самописце. В опытах измерялось время перемещения максимума интенсивности излучения между точками "Б" и "В". Опыт прекращался через ≈ 1 мин после момента прохождения максимумом пика точки "В". Местоположение и форма адсорбционного пика на участке с градиентом температуры определялись после опыта.

Результаты и обсуждения

В таблице 1 представлены результаты опытов.

В первом столбце даны вероятные формулы соединений. Для гафния и ниобия форма нахождения в газовом потоке в присутствии избытка хлорирующего агента была определена в работе /1/. Известно /7/ также, что при избытке хлорирующего агента преимущественно образуются высшие хлориды микроэлементов. К тому же другие соединения с хлором у изученных металлов (Nb , Hf , In) существенно менее летучи. Среднее время удерживания (t_R) молекул хлоридов ^{95}Nb , ^{114}In , ^{181}Hf на участке длиной 30 см и тионилхлорида на участке 100 см дано в пятом столбце таблицы 1. Опыты с NbCl_5 выполнены при двух значениях общего числа атомов ниобия, отличающихся между собой в 10^6 раз (10^{12} и 10^{18} $\frac{\text{молекула}}{\text{см}^3}$) и для t_R получены совпадающие значения.

Кроме времени удерживания определялась адсорбция ($\frac{N_s}{N_g}$) для молекул тионилхлорида и микроколичества пятихлористого ниобия. Значения N_s для тионилхлорида при 290°K получены по равновесному количеству адсорбированного тионилхлорида (см. выше), а также по площади, заключенной между начальным участком выходной кривой и горизонтальной асимптотой к ней (см. рис. 2). Значение N_g при 390 и 450° определено лишь по числу адсорбированных молекул SOCl_2 . Способ определения величины N_s для микроколичеств $^{95}\text{NbCl}_5$ по адсорбционной зоне на участке с градиентом температуры описан ранее /6/. Величина N_g для хлоридов в опытах вычислялась приближенно

по общему числу атомов в адсорбционной зоне и по объему газа, прошедшего через капилляр за время миграции зоны, т.к. адсорбционный пик (см. рис. 1) имел размытую форму.

Теплоты адсорбции хлоридов металлов и тионилхлорида рассчитывались как по данным переноса (табл.1)^{/3/}, так и по данным адсорбции. Теплота адсорбции для SOCl_2 рассчитывалась по уравнению изотермы БЭТ, а для микроколичества NbCl_5 - по формуле линейной изотермы адсорбции^{/10/}.

Величины Q_a , полученные нами, необходимо рассматривать как некоторые эффективные значения теплоты адсорбции. Упрощения, лежащие в основе уравнения БЭТ (и его частного вида: линейной изотермы), а также зависимости $\bar{t}_R = f(Q_a)$, которые применялись для оценки Q_a , могут выполняться на практике лишь приближенно. Особенно это относится к предположению о гомогенности модифицированной^{/1,8/} поверхности. Приближенными являются также значения площади поверхности стеклянного капилляра и некоторых других параметров, входящих в используемые уравнения.

Однако мы не ставили своей целью получение абсолютных значений теплот адсорбции, а стремились прежде всего установить соотношение этих величин для хлоридов элементов, для которых известно соотношение теплот конденсации.

В точках "Б" и "В" (рис. 1) измерялись полуширины "X" адсорбционных пиков. Половина разности этих величин ($\Delta X/2$) для адсорбционных пиков хлоридов ниобия и гафния на изотермическом участке капилляра приведена в таблице 1. Оценка высоты эквивалентной теоретической тарелки (Н) для хлоридов гафния и ниобия в используемом капилляре по формуле Голея^{/11/} дает величину $\approx 0,5$ см. Исходя из этого значения Н, величины $\Delta X/2$ были тоже рассчитаны по уравнению Гаусса (см. таблицу 1). Видно, что различие между расчетными и экспериментальными значениями лежит в пределах экспериментальных погрешностей ($\approx 15\%$). Это указывает на то, что условия наших опытов близки к требованиям идеальной линейной хроматографии. В таблице 2 собраны для сравнения наши данные и данные, полученные ранее. Видно, что для гафния, ниобия и индия полученные в разных опытах значения Q_a согла-

суются между собой. Кроме того адсорбция и время удерживания для хлорида гафния определялись при двух температурах, поэтому значения Q_a для молекул HfCl_4 оценивались также по термодинамической формуле, в которую не входят параметры аппаратуры и неизвестные константы. Результаты таких оценок совпадают с данными таблицы 2 (упомянутые выше случаи отмечены звездочкой). Все сказанное свидетельствует об идентичности свойств поверхности стекла во всех рассмотренных экспериментах. Значения Q_a для изученных хлоридов ложатся на прямую линию в координатах теплота адсорбции - теплота испарения, которая описывается уравнением:

$$Q_a = A + 0,5L_M.$$

L_M - теплота испарения (конденсации) хлорида микроэлемента и A - постоянная, отражающая, вероятно, природу сорбента и хлорида - носителя^{/12/}. В дальнейших работах будет продолжено изучение корреляции этих величин.

Л и т е р а т у р а

1. И. Звара, Т.С. Зварова, Р. Цалетка, Ю.Т. Чубурков, М.Р. Шалаевский. Препринт ОИЯИ Р-2548, Дубна 1966; *Радиохимия*, 9, 2, 231 (1967).
2. И. Звара, Ю.Т. Чубурков, Т.С. Зварова, Р. Цалетка. Препринт ОИЯИ Д6-3281, Дубна (1967). *Радиохимия*, 11, 2, 154 (1969).
3. Ю.Т. Чубурков, И. Звара, Б.В. Шилов. Препринт ОИЯИ Р7-4021, Дубна (1968). *Радиохимия*, 11, 2, 173 (1969).
4. A.J.P.Martin, R.L.Syngе. *Biochem.*, 22, 98 (1943).
5. O.Smidt. *Z.Phys.Chem.*, 133, 263 (1928).
6. Т.С. Зварова, Ю.Т. Чубурков, И. Звара. Препринт ОИЯИ Р6-4130, Дубна (1968).
7. J.Merinis. *Theses Universite de Paris, Orsay*, 1966.
8. Ю.Ф. Березкина, М.М. Дубинин, А.И. Саракон. *Изв. АН СССР серия химии №4*, 768 (1968).

9. И. Звара, Ю.Т. Чубурков, Р. Цалетка, М.Р. Шалаевский. Препринт ОИЯИ Р7-3783, Дубна (1968). Радиохимия, 11, 2, 163 (1968).
10. Я. де Бур. Динамический характер адсорбции. И.Л.М., (1962).
11. M.J.E. Golay. Anal. Chem., 40, 382 (1968).
12. Ю.Т. Чубурков. Диссертация, Дубна 1968.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 июня 1989 года.

Таблица I

Исследуемые соединения	Ток	Парциальное давление паров (мм рт.ст.)	N_s (молекулы/см ²) $\times 10^{-16}$	\bar{t}_R (сек)	Q_s (ккал/моль)		ΔX и $\Delta X_{расч.}$ (сек)
					I	II	
SOCl ₂	290	1,10,20	2,5;7,1;13,0	8-15	9,5	11,5	-
	390	80	0,12	-	9,0	-	-
	450	80	0,096	-	-	-	-
NbCl ₅	390	80	-	100*	17,4	17,0	20+3
HfCl ₄	450	80	-	200	-	21,0	43+7
ZnCl ₂	680	80	-	150	-	30,6	-

I - рассчитаны по зависимости $N_s = f(Q_s)$.

II - рассчитаны по уравнению (I),

* - получены в опытах с микро-(10⁻¹² атомов) и макро-(10¹⁸ атомов)

количествами NbCl₅.

Таблица 2

Теплота адсорбции хлоридов переходных металлов на модифицированной поверхности стекла

Элементы исходные данные	Fm, Cf Cm, Tb	U	Pa	Th	To	Hf	Zn	Nb
\bar{t}_R 19 /	38					20*	31	18
\bar{t}_R наши данные						21	30,5	17
$\frac{N_s}{N_g}$ 16 /		32	29	33	20	21,5*	29	17,5
Δ	50 ($AmCl_3$)	30,5 (UCl_3)	26,9 ($PaCl_4$)	32 ($ThCl_4$)		16 ($HfCl_4$)	31 ($ZnCl_2$) экстрап.	11,8 ($NbCl_5$)