

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

У2У2/83

15/8-83

P12-83-330

И.Звара

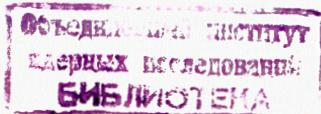
МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ПРОЦЕССА ТЕРМОХРОМАТОГРАФИИ  
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

1983

Термохроматография<sup>/1,2/</sup>, т.е. газовая адсорбционная хроматография на колонке с продольным отрицательным по ходу газа градиентом температуры используется прежде всего для препаративного разделения элементов в радиохимии. Это удобный и, главное, очень быстрый метод, что было продемонстрировано в работах нашей Лаборатории по химической идентификации изотопов новых синтетических элементов курчатовия  $Z = 104$ <sup>/3,4/</sup> и нильсбория  $Z = 105$ <sup>/4,5/</sup> с секундными временами жизни. В опытах на пучке ускорителя тяжелых ионов продукты ядерных реакций в виде галонидных соединений непрерывно разделяли на открытых колонках длиной около метра при линейной скорости газа-носителя несколько метров в секунду.

Важно выяснить, как влияют условия опыта, свойства разделяемых веществ и другие факторы на формирование профиля термохроматографической зоны, чтобы оптимизировать процесс разделения. Попытки аналитического решения задачи о форме зоны встречают большие трудности. Поэтому мы задались целью проследить влияние различных факторов на профиль зоны с использованием метода Монте-Карло, т.е. произвести расчет микроскопической картины движения отдельных молекул /атомов/ по колонке с фиксацией координаты на конец опыта или же в момент распада ядра. Впервые такой подход был нами предложен и использован в<sup>/6/</sup> /см. также<sup>/7/</sup>.

Число элементарных смещений и "адсорбционных задержек" для каждой молекулы очень велико, и моделирование реальной картины потребовало бы слишком большого объема расчетов на ЭВМ. Поэтому нами предлагается некоторая упрощенная картина, которая позволяет представить движение молекулы в открытой /без насадки/ колонке как небольшое число эффективных случайных смещений и адсорбционных задержек. Параметры соответствующих распределений вероятностей определялись из требований, чтобы модель удовлетворительно описывала зону при изотермической хроматографии. В этом случае для профиля известно решение в терминах моментов. Ниже мы под профилем  $\rho(x)$  подразумеваем распределение плотности вероятности для координат молекул или регистрируемых событий распада. Поэтому мы не рассматриваем, как это часто делается, отдельно движение центра тяжести зоны и форму зоны в его окрестности.



## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

### Время адсорбции молекулы

Термохроматография основана на обратимой адсорбции молекул разделяемых веществ при соударении их с поверхностью колонки. Время пребывания молекулы в адсорбированном состоянии  $\tau_a$  - случайная величина. Ее среднее значение равно [8,9/

$$\bar{\tau}_a = \tau_0 \exp(-\Delta H_a / RT). \quad /1/$$

Здесь  $\tau_0$  - период колебаний молекулы в адсорбированном состоянии перпендикулярно поверхности,  $\Delta H_a$  - энтальпия адсорбции,  $R$  - газовая постоянная и  $T$  - абсолютная температура.

Величина  $\tau_a$  имеет показательный закон распределения плотности вероятности:

$$\rho(\tau_a) = (1/\bar{\tau}_a) \exp(-\tau_a/\bar{\tau}_a). \quad /2/$$

Величины  $\tau_0$  и  $\Delta H_a$  характеризуют взаимодействие адсорбат - адсорбент и различны для разделяемых веществ.

### Частота столкновений с поверхностью колонки

Очевидно, что средняя скорость движения молекул вдоль колонки на данном участке определяется величиной  $\bar{\tau}_a$  и частотой столкновений со стенкой.

Из кинетической теории газов следует, что при прохождении газа с истинным объемным расходом  $Q$  через какой-либо объем  $V$ , ограниченный поверхностью  $S$ , на одну молекулу со средней тепловой скоростью  $\bar{c}$  приходится число ударов о стенку данного сосуда  $\nu$ , равное

$$\nu = \bar{c}S/4Q. \quad /3/$$

Отсюда число ударов молекулы в отрезке цилиндрической колонки единичной длины равно

$$\nu_1 = \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \frac{r}{Q}, \quad /4/$$

где  $r$  - радиус колонки,  $M$  - масса моля. Заметим, что  $\nu_1(p, T) \sim p/\sqrt{T}$ , так как  $Q \sim T/p$ : / $p$  - давление/.

### Смещение между двумя столкновениями со стенкой

Расстояние  $l$ , на которое молекула смещается вдоль колонки между двумя последовательными столкновениями со стенкой, может

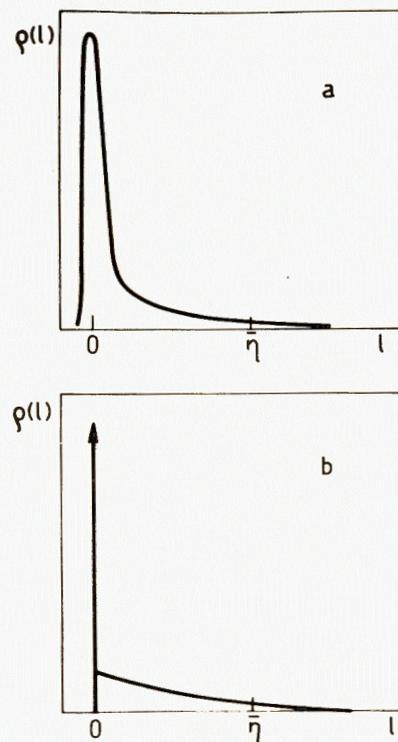


Рис.1. График распределения плотности вероятности длины смещения  $l$ : а/ характер истинного распределения, б/ принятое приближение [10/.

меняться в широких пределах. Рассмотрев упрощенно диффузию молекулы как случайные блуждания, величина которых - порядка длины свободного пробега, легко убедиться, что десорбированная молекула имеет очень близкую к единице вероятность снова удариться о стенку, не выходя из пристеночного слоя, в котором скорость конвективного переноса близка к нулю. Поэтому в основном реализуются небольшие положительные и отрицательные  $l$ , обусловленные трехмерной картиной блужданий. В редких случаях молекула все же заметно удаляется от стенки и переносится потоком на сравнительно большое расстояние, прежде чем снова попасть на поверхность. Отсюда

плотность вероятности  $\rho(l)$  для только что десорбированной молекулы должна иметь характер, схематически показанный на рис.1: велика вероятность коротких  $|l|$  порядка  $1/\nu_1$  / перемещений, и, с другой стороны, имеется малая, но ненулевая вероятность весьма длинных "прыжков".

Некоторые сведения о  $\rho(l)$  дает решение диффузионной задачи о массопереносе из потока на поглощающие стенки канала [10/.

Найдено, что при ламинарном течении в круглой трубе плотность вероятности осаждения на расстоянии  $l$  от устья определяется выражением вида

$$\rho_0(l) = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k \beta_k \exp(-\beta_k \mu l) = \sum_{k=1}^{\infty} (\alpha_k / \bar{\eta}_k) \exp(-l/\bar{\eta}_k), \quad /5/$$

где

$$\mu = \frac{\pi D}{Q}; \quad \bar{\eta}_k = \frac{1}{\beta_k \mu} = \frac{Q}{\beta_k \pi D}. \quad /6/$$

Здесь  $D$  - коэффициент диффузии.

Набор собственных значений  $\beta_k$  постоянен <sup>/10/</sup>:

$$\beta_1 = 3,65; \beta_2 = 22,3; \beta_3 = 56,9 \dots \quad /7/$$

а числовые коэффициенты  $a_k / \sum_{k=1}^{\infty} a_k = 1/$  зависят от распределения концентраций по сечению на устье канала. В частности, при постоянной концентрации <sup>/10,11/</sup>

$$a_1 = 0,82; a_2 = 0,098; a_3 = 0,033 \dots \quad /8/$$

Видно, что значения  $\beta_k$  в ряду быстро возрастают и при достаточно больших  $\ell$  характер  $\rho_0(\ell)$ , а следовательно, и  $\rho(\ell)$ , определяется только первым членом ряда, для которого

$$\bar{\eta}_1 = \frac{Q}{3,65 \pi D} \quad /9/$$

Это является выражением того очевидного факта, что распределение концентраций по сечению потока должно перестать зависеть от начальных условий на расстояниях порядка произведения средней линейной скорости потока  $u = Q/\pi r^2$  на характерное время диффузии поперек сечения колонки  $2r^2/D$ . Формулы /5/-/8/ описывают распределение вероятности смещений молекул, введенных в колонку, до первого попадания на стенку. К сожалению, в ситуации после десорбции молекулы, когда поглощаемое вещество как бы вводится в поток на удалении от стенки в один свободный пробег молекулы, массоотдачу нельзя описать дифференциальными уравнениями, которые, в частности, привели к /5/.

Но, как было отмечено выше, полная микроскопическая картина, т.е. точное знание  $\rho(\ell)$ , все равно не подходит для расчетов методом Монте-Карло, так как  $\nu_1$  - большое число. Используя обрисованную выше физическую картину и зная общий характер  $\rho(\ell)$  при больших  $\ell$ , можно, однако, достаточно обоснованно аппроксимировать  $\rho(\ell)$  выражением, удобным для расчетов.

Разумным /см. рис. 1/ представляется приближение вида

$$\rho(\ell) = (1-a)\delta(\ell) + (a/\bar{\eta}) \exp(-\ell/\bar{\eta}) \quad /10/$$

Здесь  $\delta(\ell)$  - дельта-функция Дирака,  $\bar{\eta}$  - параметр, подбор которого обсуждается ниже. Из требования  $\bar{\ell} = 1/\nu_1$  следует, что  $a = 1/\nu_1 \bar{\eta}$ . Величина  $\ell$ , распределенная по закону /10/, имеет дисперсию

$$\sigma_{\ell}^2 = a\bar{\eta}^2(2-a) = \frac{\bar{\eta}^2}{\nu_1} \left(2 - \frac{1}{\nu_1 \bar{\eta}}\right) \quad /11/$$

Упрощенная физическая картина, соответствующая предлагаемому приближению, сводится к следующему: молекула, раз попав на стенку, испытывает в общем случае целую серию актов адсорбции - десорбции, причем без изменения координаты. Эти серии прерываются сравнительно длинными прыжками  $\eta$ , которые имеют показательное распределение вероятностей

$$\rho(\eta) = (1/\bar{\eta}) \exp(-\eta/\bar{\eta}) \quad /12/$$

### Время адсорбции в серии соударений

Очевидно, что  $N$  - число соударений в серии - имеет среднее значение

$$\bar{N} = 1/a = \nu_1 \bar{\eta} \quad /13/$$

и распределение вероятностей

$$P(N) = a(1-a)^{N-1} = (\nu_1 \bar{\eta} - 1)^{N-1} / (\nu_1 \bar{\eta})^N \quad /14/$$

Адсорбционная задержка в результате серии столкновений  $\tau_{a,N}$  распределена по закону суммы экспоненциально распределенных случайных величин:

$$\rho(\tau_{a,N}) = \frac{\tau_{a,N}^{N-1}}{\bar{\tau}_a^N (N-1)!} \exp(-\tau_{a,N} / \bar{\tau}_a) \quad /15/$$

а для  $\tau_{a,s}$  - адсорбционной задержки при случайном  $N$  в серии -

$$\rho(\tau_{a,s}) = \sum_{N=1}^{\infty} P(N) \rho(\tau_{a,N}) = (1/\nu_1 \bar{\eta} \bar{\tau}_a) \exp(-\tau_{a,s} / \nu_1 \bar{\eta} \bar{\tau}_a) \quad /16/$$

### Эффективная средняя длина прыжка

Используя /11/, получаем формулу для дисперсии зоны на изотермической хроматограмме:

$$\sigma_x^2 = \nu_1 \bar{x} \sigma_{\ell}^2 = \bar{x} \bar{\eta} \left(2 - \frac{1}{\nu_1 \bar{\eta}}\right) \quad /17/$$

где  $\bar{x}$  - координата центра тяжести зоны.

Практически всегда  $a \ll 1$ , и можно принять

$$\frac{\sigma_x^2}{\bar{x}} = 2\bar{\eta} \quad /18/$$

Но для капиллярной колонки известно аналитическое решение /12, 13/

$$\frac{\sigma_x^2}{\bar{x}} = 2D \frac{\pi r^2}{Q} + (11 - 16R + 6R^2) \frac{Q}{24\pi D} \quad /19/$$

где  $R$  - отношение скорости газа-носителя к средней скорости движения зоны, или же отношение среднего времени пребывания молекулы в газовой фазе к среднему суммарному времени пребывания на данном /единичном/ отрезке колонки, т.е.

$$R = \frac{1/u}{1/u + v_1 r_a} \quad /20/$$

По определению,  $0 < R < 1$ . Приравнивая правые части /18/ и /19/, получаем

$$\bar{\eta} = D \frac{\pi r^2}{Q} + (11 - 16R + 6R^2) \frac{Q}{48\pi D} \quad /21/$$

Эта формула, очевидно, и решает задачу о подборе эффективного  $\bar{\eta}$  для расчета термохроматограмм по методу Монте-Карло.

При больших линейных скоростях газа-носителя первым членом в правой части /19/ и /21/, учитывающим продольную молекулярную диффузию, можно пренебречь. Тогда

$$\bar{\eta} = (11 - 16R + 6R^2) \frac{Q}{48\pi D} \quad /22/$$

Кроме того, на практике  $R$  часто весьма близко к нулю. Тогда формула для  $\bar{\eta}$  сводится к

$$\bar{\eta} = \frac{11Q}{48\pi D} \quad /23/$$

В этом случае из  $Q = T/r$  и  $D \sim T^{3/2}/r$  следует, что  $\bar{\eta} \sim 1/\sqrt{T}$  и не зависит от  $r$ . Следует также отметить, что  $\bar{\eta}$  не зависит от изменения радиуса колонки.

#### СХЕМА РАСЧЕТА

Движение молекулы вдоль колонки прослеживалось на ЭВМ по схеме, показанной на рис.2.

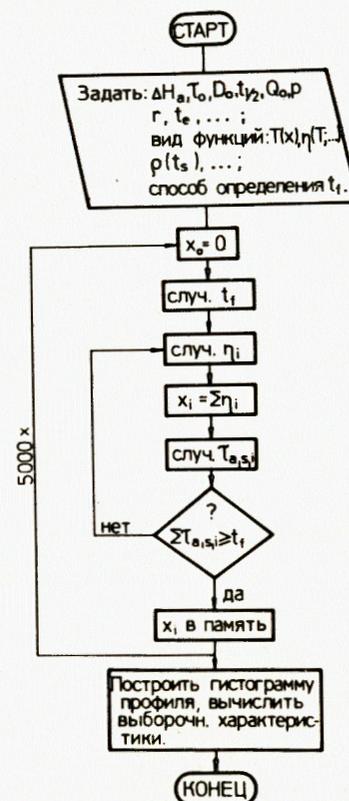


Рис.2. Схема программы расчета на ЭВМ термохроматографической зоны методом Монте-Карло.

Начиная с координаты  $x_0 = 0$ , брались случайные значения  $\eta_i$ , где  $i$  - порядковый номер прыжка данной молекулы, с плотностью вероятности /12/.  $\bar{\eta}$  находилось согласно /22/ с учетом заданной функции  $T = T(x)$ . Вычислялась координата молекулы после очередного смещения,  $x_1 = x_{i-1} + \eta_i = \sum_{k=1}^i \eta_k$ , и по уравнению /1/ рассчитывалось значение  $\bar{r}_{a,i}$ , соответствующее  $T(x_1)$ . Разыгрывалось случайное  $r_{a,s,i}$ , распределенное в соответствии с /16/. Затем суммарное время адсорбции по всем смещениям /плюс время пребывания молекулы в газовой фазе/ сравнивалось с фактической длительностью термохроматографического опыта для данной молекулы  $t_f$ . Последняя величина определяется по-разному в зависимости от физических условий задачи. Вообще говоря, она яв-

ляется случайной и не совпадает с номинальной продолжительностью эксперимента  $t_e$  /см. ниже/.

Если выполнялось неравенство  $\sum_{k=1}^i r_{a,s,k} \geq t_f$  или, более точно,

$$\sum_{k=1}^i (r_{a,s,k} + \eta_k/u) \geq t_f \quad /24/$$

последняя координата молекулы,  $x_i$ , записывалась в память, и начинался розыгрыш движения следующей молекулы.

После расчета заданного числа событий строилась гистограмма зоны и вычислялись выборочные характеристики полученного распределения. Для первого прыжка следовало бы использовать  $\rho_0(l)$  с параметрами /7/ и /8/, однако на практике это заметно не влияет на результаты расчета.

## ВАРИАНТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ $t_f$

В эксперименте могут встречаться разные временные зависимости ввода "пробы" в колонку /см. рис.3/. Отрезок времени с начала опыта до момента поступления данной молекулы в колонку будем обозначать  $t_s$ , профиль ввода -  $\rho(t_s)$ . В общем случае  $t_s$  - случайная величина. Различные виды задания  $t_f$  обусловлены тем, что при термохроматографии радиоактивных элементов встречаются разные соотношения между  $t_e$  и периодом полураспада нуклида  $t_{1/2}$ , а также по-разному измеряются термохроматограммы.

Только в проявительной термохроматографии долгоживущих ( $t_{1/2} \gg t_e$ ) или нерадиоактивных нуклидов при импульсном вводе ( $t_s \equiv 0$ ) имеем  $t_f = t_e$ . Рис.3 иллюстрирует некоторые типичные /более сложные/ ситуации:

1. Распад короткоживущего нуклида регистрируется непосредственно в процессе длительного опыта, например, по трекам осколков спонтанного деления с помощью твердотельных детекторов, вложенных в колонку <sup>235</sup>U. Случайное значение времени жизни ядра обозначим  $t_\lambda$ . Оно распределено с плотностью вероятности

$$\rho(t_\lambda) = (\ln 2 / t_{1/2}) \exp(-t_\lambda \ln 2 / t_{1/2}). \quad /25/$$

Для очень короткоживущих ( $t_{1/2} \ll t_e$ ) нуклидов практически всегда  $t_s + t_\lambda \leq t_e$ , и тогда  $t_f = t_\lambda$ . Очевидно, что профиль зоны в этом случае не зависит от  $\rho(t_s)$ .

2. Радионуклид имеет  $t_{1/2}$ , сравнимый с  $t_e$ , и его распределение по колонке регистрируется сразу после опыта. В этом случае, чтобы описать экспериментальную термохроматограмму, мы должны принять  $t_f = t_e - t_s$ , если  $t_s + t_\lambda \geq t_e$ , а когда ядро распадается еще до окончания

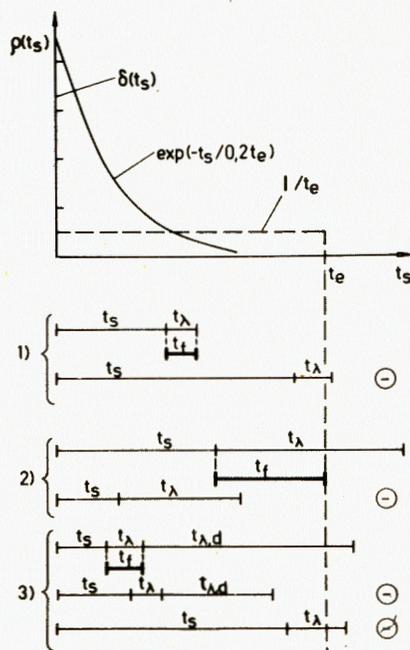


Рис.3. Варианты определения  $t_f$ : сверху: графики  $\rho(t_s)$  при импульсном и экспоненциальном вводе вещества в колонку /сплошная кривая/ и при фронтальном методе анализа /пунктир/; внизу: графическая иллюстрация отношений между  $t_e$ ,  $t_s$ ,  $t_\lambda$ ,  $t_{\lambda,d}$  и  $t_f$ .  $\ominus$  - случай не учитывается в расчете.

опыта, т.е.  $t_s + t_\lambda < t_e$ , его следует исключить из рассмотрения, если профиль рассчитывается как нормированное распределение вероятностей.

3. В своей экспериментальной работе мы часто проводим фронтальную хроматографию короткоживущих изотопов и измеряем термохроматограмму по окончании опыта, используя излучение долгоживущих дочерних продуктов /в тех случаях, когда дочерний элемент в условиях опыта совсем не смещается по колонке/. Если обозначить случайное время жизни дочернего нуклида  $t_{\lambda,d}$ , то для описания экспериментальной хроматограммы необходимо определить  $t_f$  следующим образом:  $t_f = t_\lambda$ , если одновременно  $t_s + t_\lambda + t_{\lambda,d} > t_e$  и  $t_s + t_\lambda \leq t_e$ ; случаи  $t_s + t_\lambda + t_{\lambda,d} \leq t_e$  или  $t_s + t_\lambda > t_e$  не рассматриваются.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Численное моделирование проводили на ЭВМ БЭСМ-6. Для каждого профиля прослеживали судьбы 5000 молекул, на что требовалось несколько минут счетного времени. На рис.4-6 и в таблице показаны некоторые результаты расчетов при изменении различных условий опытов и свойств разделяемых веществ. В таблице приводятся также выборочные значения статистических характеристик

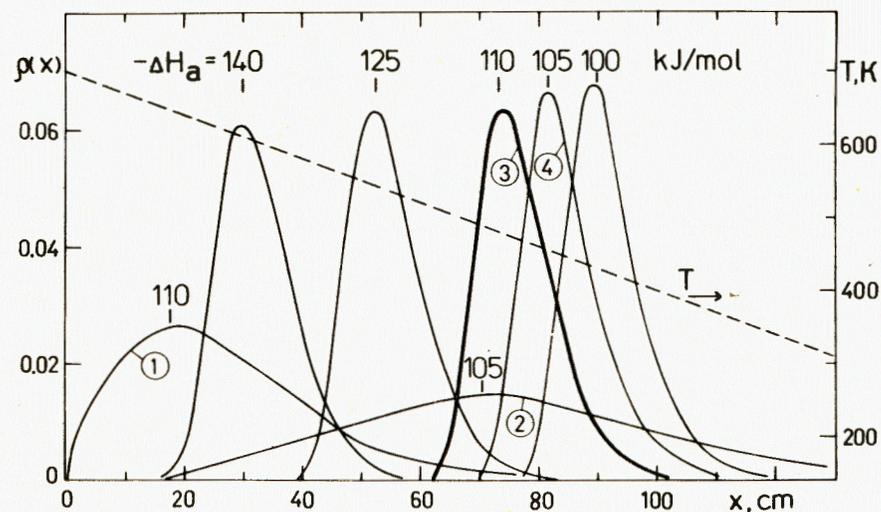


Рис.4. Профили зон при изотермической хроматографии /кривые 1 и 2/ и термохроматографии в зависимости от  $\Delta H_a$ . Значения принятых параметров и статистические характеристики пронумерованных профилей см. в таблице.

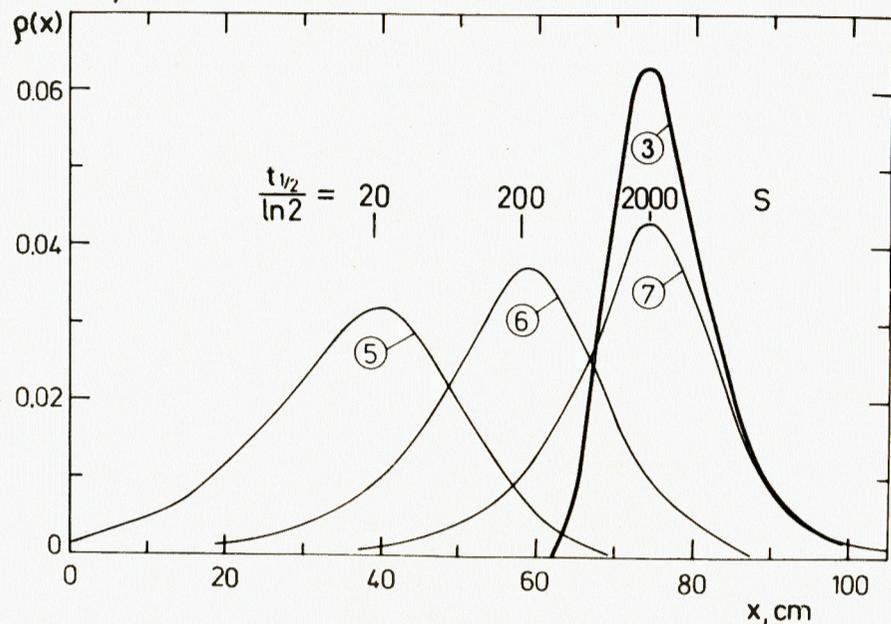


Рис.5. Термохроматография короткоживущих изотопов с различными  $t_{1/2}$  /см. данные таблицы/.

профиля: координата центра тяжести  $\bar{x}$ , дисперсия  $\sigma^2$ , показатель асимметрии  $\Sigma_k$  и эксцесс  $\epsilon_k$ . Эти данные дополнены значениями координаты максимума профиля  $x_m$  /находилась путем приближения вершинной части пика параболой по методу наименьших квадратов/ и соответствующей температуры  $T_m$ . Приведено значение  $x_{id}$  -координаты зоны /бесконечно тонкой/ при идеальной проявительной хроматографии в отсутствие какой-либо эффективной диффузии, которое находили численным решением уравнения /см. также /14/ /

$$t_e = \int_0^{x_{id}} [v_1 \bar{r}_a(x) + 1/u(x)] dx. \quad /26/$$

Для кривых на рис.4-6 принята сквозная нумерация. Профиль 3 взят в качестве "стандарта" и воспроизводится на всех рисунках, чтобы проиллюстрировать влияние различных параметров.

На рис.4 сравниваются профили зон при изотермической /500 K/ проявительной хроматографии нерадиоактивных веществ ( $t_r \equiv t_e$ ) и при термохроматографии для нескольких значений  $\Delta H_a$  /характеристики пронумерованных профилей в таблице не приводятся/. Необходимо подчеркнуть, что это - распределение хроматографируемого вещества по "длинной" /длина больше  $2ut_e$  / колонке в момент  $t_e$ .

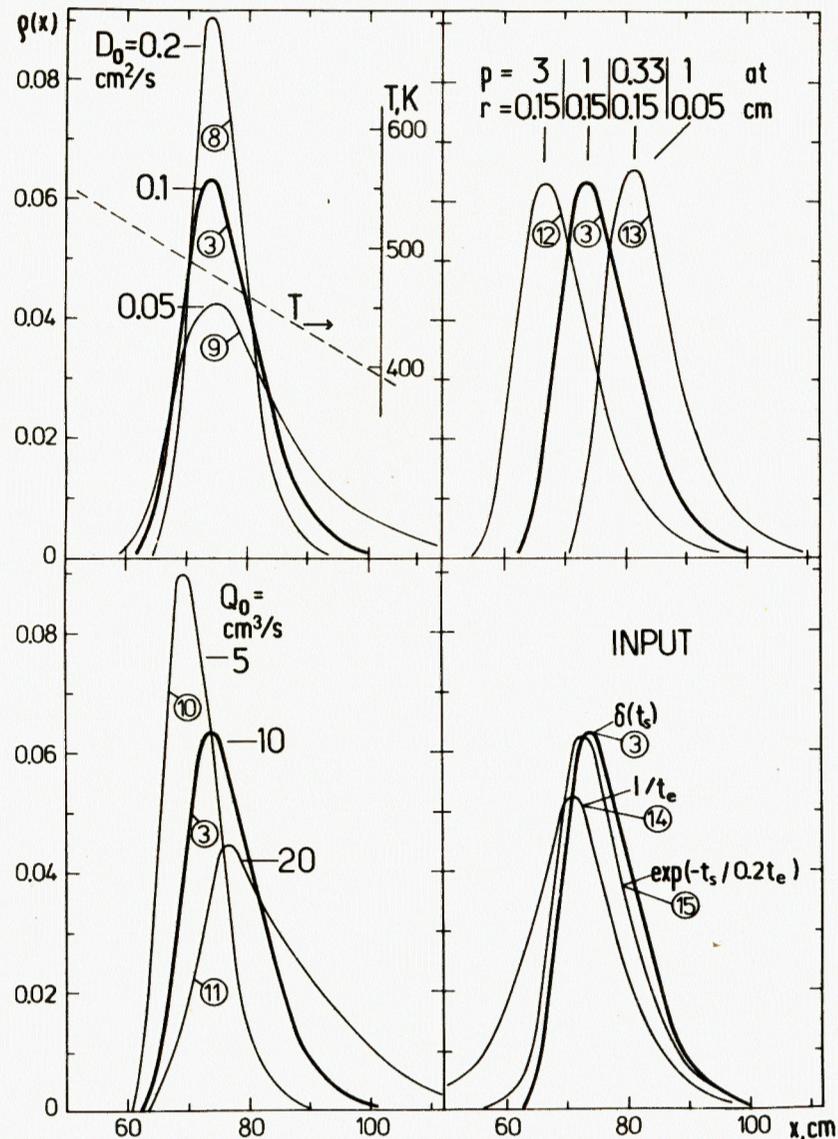


Рис.6. Изменение профиля зоны в зависимости от различных параметров /см. данные таблицы/

Характеристики профилей расчетных хроматографических и термохроматографических зон для различных наборов параметров. (Пустые клетки - параметры, такие же, как у профиля 3).

Условия и характеристика профиля	Рисунок 4			Рисунок 5			Рисунок 6								
	1-а)	2-а)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
№ профиля	110	105	110	105	20	200	2000	0,2	0,05	5	20	0,33	3	л)	л)
$\Delta H_a$ кДж/моль			0,1												
$D_0^B$ см <sup>2</sup> /с			$\infty$												
$t_{1/2}^c$ /ln2 °			2000												
$t_e^B$ см <sup>3</sup> /с			10												
$p$ ат			I												
$r$ см			0,15												
$T_m$ К	500	500	476	455	582	524	476	477	476	489	463	454	497	479	487
$x_m$ см	19,9	71,9	74,8	81,5	39,4	58,8	74,6	74,4	74,8	70,2	79,0	81,9	67,8	78,6	71,0
$\alpha^2$ см <sup>2</sup>	26,9	76,6	77,0	84,7	37,2	56,6	73,0	75,7	80,6	71,3	85,0	84,4	70,0	75,6	70,4
$\Sigma k$	277	842	52,0	52,1	182	170	134	22,3	152	22,8	149	52,8	53,7	60,6	98,3
$E_k$ см	0,98	0,51	1,03	1,06	-0,21	-0,50	-0,52	0,91	1,48	0,88	1,32	1,21	1,04	0,93	-0,38
$\eta(x_m)$ см	4,3	3,2	5,1	5,0	3,1	4,2	5,1	4,9	6,4	4,9	6,0	6,0	5,0	6,0	5,3
$x_{id}$ см	5,6	5,6	5,7	5,8	5,1	5,4	5,6	2,9	11,4	2,8	11,5	5,9	5,6	5,7	5,6
$Q(t_e)$ см.	21,2	70,6	74,0	81,4	40,0	58,6	74,0	74,0	74,0	69,8	78,2	81,0	67,0	74,0	74,0

а) Профили 1 и 2 относятся к изотермической хроматографии при 500 К, все остальные к термохроматографии при температуре вдоль колонки  $T(x) = 700 - 3x$ .

б) Далее принято:  $T_0 = 1 \cdot 10^{-12}$  с ;  $M = 220$ .

в) Значения  $D$  и  $Q$ , приведенные к 293 К и 1 ат.

г)  $x_{id}$  вычислено по (26) при  $t_e = t_{1/2}^c / \ln 2$ .

д)  $Q(t_e)$  см. на рис. 3.

На рис.5 показаны зоны нескольких короткоживущих изотопов одного элемента с различными  $t_{1/2}$  /см. рис.3, вариант 1/. Сравнение зон 3 и 7, для которых равны значения  $t_e$  и  $t_{1/2}^c / \ln 2$  соответственно, дает представление о степени уширения профиля за счет разброса времен жизни. Заметим далее, что регистрация точек распада ядер приводит к кажущемуся разделению изотопов с различными  $t_{1/2}$ . На самом деле, разумеется, разделения нет, а только с ростом  $t_{1/2}$  увеличивается среднее  $t_f$  и, соответственно,  $\bar{x}$ .

Данные рис.6 и таблицы позволяют судить о влиянии  $D_0$ ,  $Q_0$ ,  $p$ ,  $r$  и  $p(t_g)$  на профиль зоны. Здесь снова рассматриваются не-радиоактивные вещества. Согласно /23/, имеем  $\bar{\eta} \sim Q/D$  и поэтому, в соответствии с /17/, увеличение  $Q_0$  или уменьшение  $D_0$  приводит к росту дисперсии зоны.

Несколько по-иному изменяют профиль вариации давления в колонке /перепад давления на колонке считается равным нулю/. В силу  $Q \sim 1/p$ , согласно /4/, имеем  $v_1 \sim p$ . В то же время  $\bar{\eta}$  не зависит от  $p$ . Поэтому  $\bar{x}$  возрастает с уменьшением  $p$ , а изменение дисперсии незаметно. Подобно изменению  $p$ , только в противоположном направлении, действует изменение  $r$ : профиль 13 на рис.6 в пределах точности моделирования совпадает с профилем, полученным при  $p = 1$  ат и  $r = 0,05$  см.

Наконец, рис.6 дает представление о влиянии ввода пробы на термохроматограмму. Все три временные зависимости ввода показаны графически в верхней части рис.3.

Из общих выводов можно отметить, что во всех рассчитанных случаях проявительной термохроматографии долгоживущих нуклидов значение  $x_m$  в пределах точности нахождения совпадает с  $x_{id}$ . Это подтверждает правомерность использования  $T_m$  при оценках  $\Delta H_a$  из термохроматографических данных, как это делается в работе /14/. Интересно отметить, что разность  $\bar{x} - x_m$  составляет примерно половину  $\bar{\eta}(T_m)$ .

Вернемся к некоторым предположениям и упрощениям, сделанным при выводе основных формул.

а/ Нами не учитывалась зависимость  $r_0$  и  $\Delta H_a$  от  $T$ . Это нетрудно сделать при наличии соответствующих данных, но, к сожалению, имеется очень мало надежных измерений  $r_0$ . Поэтому в будущем задачей модельных расчетов может явиться как раз подбор значений  $r_0$ , а также  $\Delta H_a$ , чтобы точнее описать и интерпретировать экспериментальные данные о профилях зон. Отметим еще, что, согласно /13/, /16/ и /20/, на модельный профиль влияет произведение  $\alpha_1 r_0$ , где  $\alpha$  - коэффициент аккомодации, который мы выше молчаливо принимали равным 1. Поэтому изменение  $r_0$  или же  $\alpha$  дает эффект, аналогичный зависимости от  $p$ .

б/ Предположение, что колонка абсолютно гладкая, т.е. что истинная поверхность равна  $2\pi r x$ , на практике часто нереалистично, и в формулу /4/ для  $v_1$  следовало бы ввести некоторый числовой коэффициент больше единицы /"шероховатость"/. Влияние на

расположение максимума зоны будет, очевидно, эквивалентно соответствующему изменению  $p$ .

в/ В правой части /21/ мы опустили член, учитывающий продольную диффузию. Его сохранение несущественно увеличивает объем вычислений. Если  $\bar{R}$  в районе зоны близко к нулю, а это, как следует из /20/, имеет место при  $u_1 \bar{r}_a \gg 1$ , то вкладом продольной диффузии можно пренебречь при условии, что

$$\frac{11Q}{24\pi D} \gg \frac{2\pi D r^2}{Q}, \quad /27/$$

или же, после очевидных приближений,  $\frac{Q}{D r} \gg 5$ .

г/ Значение  $\bar{\eta}$ , вычисленное согласно /23/, близко к  $\bar{\eta}_1$  из формулы /9/ и, таким образом, находится в согласии с физической картиной движения молекулы по колонке. Если даже  $\bar{R}$  заметно больше нуля, эта картина остается неизменной. Однако, поскольку теперь скорость перемещения центра зоны составляет заметную долю от скорости потока, зона как бы "нагоняет" молекулы, и дисперсия профиля соответствует эффективно более коротким смещениям, вычисляемым по формуле /22/.

$\bar{\eta}$  нами выбрано так, чтобы правильно передать дисперсию зоны на изотермической хроматограмме. Нетрудно убедиться в том, что характеристики кривых 1 и 2 на рис.4 и данные, приведенные в таблице, в пределах точности выборочных значений  $\bar{x}$  и  $\sigma_x$  удовлетворяют уравнению /18/. Более того, такой выбор  $\bar{\eta}$  позволяет весьма точно передать  $\Sigma_k$ ; можно показать, что для плотности вероятности /10/ при  $a \ll 1$  имеет место

$$\Sigma_k = 3 \sqrt{\frac{\bar{\eta}}{2x}} \quad /28/$$

/сравни опять данные таблицы для кривых 1 и 2/, в то время как точное решение для зоны в ламинарном потоке <sup>13,15</sup> дает

$$\Sigma_k = \frac{24}{10} \sqrt{\frac{\bar{\eta}}{2x}}.$$

Нетрудно видеть, что спад модельной зоны по ходу газа должен приближаться к экспоненте с характерной длиной  $\bar{\eta}$  из /23/, а по физической картине процесса следует ожидать  $\bar{\eta}_1$  из /9/.

д/ Полученные в настоящей работе профили изотермических хроматограмм имеют много общего с результатами работы <sup>18</sup>. В ней процесс аналитической хроматографии был формально охарактеризован константами скоростей адсорбции и десорбции и статистическое рассмотрение позволило вывести формулу для пика на выходе из колонки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большим преимуществом расчетов методом Монте-Карло являются широкие возможности учета обстоятельств реального эксперимента. Так, например, в расчет легко вводится любое распределение температуры вдоль колонки  $T(x)$ . Его можно описать, например, таблицей и процедурой интерполяции.

Появляется возможность гибко учитывать более сложные представления о картине адсорбционных процессов в колонке. Выше фактически имелась в виду только локализованная адсорбция на однородной поверхности при нулевом заполнении. Но можно, например, ввести поверхностную диффузию или же принять во внимание неоднородность адсорбционных свойств поверхности колонки и даже зависимость спектра  $\Delta N_a$  от температуры /т.е. координаты/. Последнее очень важно, когда в газ-носитель вводятся пары веществ, модифицирующих поверхность /"неизотопные носители" в опытах по новым элементам/.

Учет подобных явлений и факторов усложняет расчет, но, с другой стороны, только метод Монте-Карло позволяет количественно оценить их возможный эффект.

Предлагаемый здесь подход, как мы надеемся, может быть полезен для расчета термохроматограмм в вакуумных колонках, для описания хроматографии и ряда других методов разделения, осуществляемых в открытых колонках, когда эффективное элементарное продольное смещение немало по сравнению с радиусом колонки. Чрезвычайно важной представляется перспектива описания поведения смесей макро- и микрокомпонентов, когда термохроматограмма включает полимолекулярные слои и конденсированные фазы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Merinis J., Boussieres G. Anal.Chim.Acta, 1961, 25, p. 498.
2. Звара И., Тарасов Л.К. Ж. неорганич.хим., 1962, 7, с. 2665.
3. Звара И. и др. Радиохимия, 1972, 14, с. 119.
4. Zvara I. In: XXIV Internat. Congress Pure Appl.Chem., Hamburg Sept., 1973; vol.6, Butterworths, London, 1973, p. 73.
5. Звара И. и др. Радиохимия, 1975, 18, с. 371.
6. Zvara I. In: Transplutonium 1975. Proc. 4th Internat. Transplut. Elements Symp., Baden-Baden 1975. North Holland-Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 11.
7. Zvara I. Pure Appl.Chem., 1981, 53, p. 979.
8. DeBoer J.H. The Dynamical Character of Adsorption. Clarendon Press, Oxford, 1953.
9. Рогинский С.З. Кинетика и катализ на неоднородных поверхностях. Изд. АН СССР, М.-Л., 1948, с. 61.

10. Gormley P.G., Kennedy M. Proc.Royal Irish Acad., 1949, 52A, p. 163.
11. Particle Size Analysis in Estimating the Significance of Airborn Contamination. Techn.Rep.Ser. No. 179, IAEA Vienna, 1978, p. 143.
12. Giddings J.C. Dynamics of Chromatography. Part I. Principles and Theory. Marcel Dekker, New York, 1965, p. 154.
13. Grushka E., Manyard V. J.Chem.Educ., 1972, 49, p. 565.
14. Eichler B., Zvara I. Radiochim.Acta, 1982, 30, p. 233.
15. Туницкий Н.Н. и др. Методы физико-химической кинетики. "Химия", М., 1973, с. 58.
16. Giddings J.C., Eyring H. J. Phys.Chem., 1955, 59, p. 416.

Рукопись поступила в издательский отдел  
23 мая 1983 года.

Звара И.

P12-83-330

Моделирование процесса термохроматографии методом Монте-Карло

Для газоадсорбционной термохроматографии в открытой колонке при ламинарном течении газа-носителя обосновывается упрощенная микроскопическая картина, которая сводит движение адсорбирующей молекулы вдоль колонки к небольшому числу эффективных случайных смещений и серий актов адсорбции-десорбции, происходящих без изменения координаты. Выводятся соответствующие распределения вероятностей. На основании модели создана программа моделирования на ЭВМ термохроматографических зон методом Монте-Карло, которая дает возможность учитывать разнообразные условия реальных опытов и свойства разделяемых веществ. Приводятся примеры расчетов влияния ряда факторов на профиль зоны.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1983

Zvára I.

P12-83-330

Simulation of Thermochromatographic Processes by the Monte-Carlo Method

A simplified microscopic model is proposed for the gas adsorption thermochromatography in open columns with laminar flow of the carrier gas. This model describes the downstream migration of a sample molecule as a rather small number of some effective random displacements and sequences of adsorption-desorption events that occur without changing the coordinates. The relevant probability density distributions are thereby derived. Based on this model, a computer program has been developed for simulating thermochromatographic zones' profiles by employing the Monte-Carlo technique. The program is versatile in accounting for a wide range of experimental conditions and for treating various properties of the species to be separated. Some results of these simulations are given to demonstrate the influence of several parameters on the zone profile.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1983

Перевод О.С.Виноградовой.