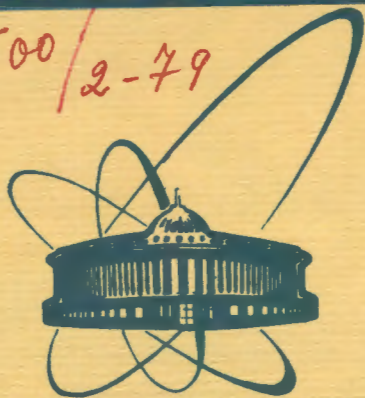


4500/2-79



объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

H-726

5/11-79

P6 - 12457

А.Ф.Новгородов, А.Колачковски

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

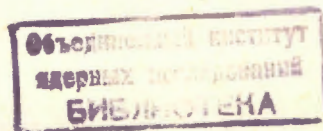
1979

P6 - 12457

А.Ф.Новгородов, А.Колачковски

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Направлено в журнал "Радиохимия"



Новгородов А.Ф., Колачковски А.

P6 - 12457

Моделирование процесса термохроматографического разделения

На основе теории теоретических тарелок и теории абсолютных скоростей получены уравнения, описывающие движение ультрамикрочастиц вещества, и их распределение в термохроматографической колонке с постоянным отрицательным градиентом температуры. Проведены расчеты, моделирующие процесс термохроматографического разделения веществ при их пробковом или экспоненциально-убывающем профиле ввода в колонку.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Novgorodov A.F., Kolatchkowski A.

P6 - 12457

Modelling of the Process of Thermochromatographic Separation

On the basis of the plate theory and absolute rate theory the equations describing the transport of ultramicroamounts of volatile chemical compounds and their distribution in the thermochromatographic column have been derived. The calculations modelling a process of the thermochromatographic separation of substances under their plug and exponential-decrescent type of the input into the column have been carried out. Some recommendations for the gas-thermochromatographic separations are proposed.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

ВВЕДЕНИЕ

Газовая термохроматография /ГТХ/ или стационарная неизотермическая газо-адсорбционная хроматография благодаря своей экспрессности и относительной простоте аппаратного оформления широко используется в последние годы в радиохимической практике при разделении сложных по составу смесей продуктов различных ядерных реакций^{/1-23/}. Метод основан на изменении свойств адсорбента, вызванном различием температуры по длине колонки, и реализуется путем создания отрицательного градиента температуры в направлении принудительного движения газа-носителя, что приводит к замедлению транспорта вещества в колонке.

Уменьшение скорости переноса вещества при движении его по колонке, температура которой изменяется по экспоненциальному или линейному закону, теоретически рассматривалось в работах Ж.Мерини^{/3,24/}, Б.Айхлера^{/25/} и К.Бэхманна^{/26/}. Были найдены зависимости температуры центра тяжести адсорбционной зоны (T_a) от энтальпии адсорбции, скорости газа-носителя, заполнения колонки, температуры ввода пробы и времени хроматографирования. Результаты расчетов сравнивались /в рамках принятых предположений/ с экспериментальными результатами^{/24,26-28/}. При этом подразумевалось, что ввод пробы в термохроматографическую колонку /ТХК/ происходит мгновенно. Не рассматривалось и распределение вещества по длине колонки. Известна лишь одна работа И.Звары^{/29/}, в которой представлено рассчитанное методом Монте-Карло распределение вещества в ТХК, однако, к сожалению, без описания основных положений расчета. Таким образом, до сих пор остается открытым вопрос о зависимости распределения термохроматографируемого вещества по колонке от времени хроматографирования и профиля ввода пробы, то есть вопрос качества разделения.

Газовая термохроматография может рассматриваться как частный случай хроматермографии^{/30,31/} метода, который был предложен А.А. Жуховицким с сотр. еще в 1951 году. В последующие годы была разработана теория хроматермографии^{/31-33/}, достаточно хорошо описывающая и температуру адсорбционной зоны, и ее профиль. Поэтому нам казалось интересным, используя результаты этих работ, более подробно, чем в^{/24-26/}, представить процесс газотермохроматографического разделения и, в первую очередь, решить вопрос о влиянии продолжительности и способа ввода пробы на распределение разделяемых веществ по длине колонки. Предварительно, на основании теории теоретических тарелок и теории абсолютных скоростей, был проведен расчет движения центра тяжести распределения вещества в колонке в случае мгновенного ввода пробы. Предложенный подход к определению T_d дал возможность описать в дальнейшем и распределение вещества по длине ТХК.

1. РАСЧЕТ ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА В ТХК ДЛЯ МГНОВЕННОГО ВВОДА ПРОБЫ

Представим незаполненную прямую трубчатую ТХК длиной L /см/ и диаметром d /см/, через которую проходит газ-носитель с постоянным расходом V_0 /см³/с/, определенным при стандартных условиях / $T_0=298,15$ К и $p=1$ атм/. Температура колонки линейно изменяется от стартовой температуры T_H /К/, то есть температуры места ввода пробы, до температуры конца колонки T_K /К/. Градиент температуры в ТХК g /К/см/ поэтому равен:

$$g = \frac{T_K - T_H}{L} \quad /1/$$

Если пренебречь изменением давления Δp вдоль ТХК, то средняя линейная скорость газа-носителя u_x /см/с/ в любом выбранном сечении колонки с текущей координатой x /см/

и температурой стенки колонки T/K , которая принимается равной температуре газа-носителя, дается соотношением:

$$u_x = u_0 \frac{T}{T_0} = \frac{4 V_0 T}{\pi d^2 T_0} \quad /2/$$

где u_0 - линейная скорость газа-носителя, отнесенная к стандартным условиям, /см/с/

$$T = T_H + gx \quad /3/$$

Высота, эквивалентная теоретической тарелке /ВЭТТ/, H /см/ для ламинарного потока газа в открытой прямой трубчатой колонке, равна^{/34-36/}:

$$H = \frac{2D_{\text{газ}}}{u_x} + \frac{d^2 u_x}{96 D_{\text{газ}}} \quad /4/$$

где $D_{\text{газ}}$ - коэффициент диффузии разделяемого вещества в газе-носителе /см²/с/.

Для смеси газов крайне низкой концентрации одного из них коэффициенты взаимной диффузии равны ($D_{1,2} = D_{2,1}$), и коэффициент диффузии разделяемого вещества равен, таким образом, коэффициенту самодиффузии газа-носителя^{/37/}. Согласно молекулярно-кинетическим представлениям,^{/38/} $D_{\text{газ}}$ пропорционален $T^{3/2}$ и тогда:

$$D_{\text{газ}} = D_{\text{газ}}^0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad /5/$$

где $D_{\text{газ}}^0$ - коэффициент диффузии в стандартных условиях. В этом выражении, как и в /2/, пренебрегается перепадом давления в колонке. Кроме того, более строгая температурная зависимость $D_{\text{газ}}$ определяется видом газа /показатель степени изменяется от 1,5 до 2,0^{/38/}. С учетом /2/ и /5/ выражение /4/ приобретает вид:

$$H = \frac{aT + b}{\sqrt{T}} \quad /6/$$

где

$$a = \frac{\pi D_{\text{газ}}^0 d^2}{2 V_0 \sqrt{T_0}}, \quad b = \frac{V_0 \sqrt{T_0}}{24 \pi D_{\text{газ}}^0}$$

Определяя ВЭТТ для ТХК как

$$H = dx / dN, \quad /7/$$

где N - число теоретических тарелок, и подставляя

$$dx = dT / g,$$

имеем

$$dN / dT = 1 / Hg, \quad /9/$$

откуда

$$N = \frac{1}{g} \int_{T_H}^{T_a} \frac{\sqrt{T}}{aT + b} dT. \quad /10/$$

Время удерживания t_r в термохроматографии равно времени переноса вещества от места ввода пробы при $x=0$ / $T=T_H$ / до места его адсорбции на колонке, то есть до центра тяжести адсорбционной зоны ($T=T_a$). Оно может быть представлено двумя составляющими:

t_r' - временем нахождения вещества в газовой фазе
и t_r'' - временем нахождения его в адсорбированном состоянии.

Предполагая, что десорбированная частица переносится в газовой фазе со скоростью газа-носителя, имеем:

$$t_r' = \int_0^x u_x^{-1} dx. \quad /11/$$

С учетом /2/, а также того, что $dx = dT / g$, и заменой пределов интегрирования, получаем:

$$t_r' = \frac{T_0}{u_0 g} \int_{T_H}^{T_a} T^{-1} dT = \frac{\pi d^2 T_0}{4 V_0 g} \ln(T_a / T_H). \quad /12/$$

Вторая составляющая (t_r'') может быть найдена, если принять, что число эффективных, то есть приводящих к адсорбции, соударений частиц со стенкой ТХК равно числу теоретических тарелок в колонке от T_H до T_a . Это означает, что коэффициент прилипания равен 1. Такое предположение является обоснованным для поверхностей, не заполненных адсорбированными частицами / $\theta=0$ /, т.е. для очень малых количеств адсорбата, например, в экспериментах с соединениями безносительных радиоактивных элементов. Совпадение рассчитанных и измеренных чисел теоретических тарелок в газовой хроматографии ультрамалых количеств неорганических хлоридов при высоких температурах^{/39/} позволяет считать, что коэффициент прилипания близок к 1.

Среднее время жизни частицы в адсорбированном состоянии τ /с/ связано с температурой уравнением Френкеля^{/40/}:

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta H_a / RT) \quad /13/$$

или более общим, вытекающим из теории абсолютных скоростей, уравнением Эйринга^{/41/}:

$$\tau = \frac{h}{kT} \frac{1}{\bar{\Gamma}} \exp(\Delta S_a / R) \exp(-\Delta H_a / RT), \quad /14/$$

где τ_0 - постоянная адсорбции /с/, ΔH_a - энтальпия адсорбции /кал/моль/, ΔS_a - энтропия адсорбции /кал/моль К/, R - газовая постоянная /кал/моль К/, h - постоянная Планка /кал с/, k - постоянная Больцмана /кал/К/, $\bar{\Gamma}$ - коэффициент трансмиссии.

Время пребывания вещества на поверхности ТХК (t_r'') можно определить, исходя из того, что на бесконечно малом участке колонки $dx = g dT$ прирост времени удерживания на поверхности dt_r'' равен произведению числа теоретических тарелок на этом участке и среднего времени жизни:

$$dt_r'' = \tau dN = \frac{\tau}{gH} dT. \quad /15/$$

Тогда, учитывая /6/ и /14/, а также предполагая, что ΔH_a , ΔS_a и $\bar{\Gamma}$ не зависят от температуры, имеем:

$$t_r'' = \int_{T_H}^{T_a} \frac{\tau}{gH} dT = \frac{h \exp(\Delta S_a / R)}{kg \bar{\Gamma}} \int_{T_H}^{T_a} \frac{\exp(-\Delta H_a / RT)}{T_H (aT + b) \sqrt{T}} dT. \quad /16/$$

Таким образом, время удерживания будет равно:

$$t_r = \frac{\pi d^2 T_0}{4 V_0 g} \ln \frac{T_a}{T_H} + \frac{h \exp(\Delta S_a / R)}{k g \bar{r}} \int_{T_H}^{T_a} \frac{\exp(-\Delta H_a / RT)}{(aT + b) \sqrt{T}} dT. \quad /17/$$

Решение интеграла /16/ в общем виде невозможно, поэтому для определения T_a мы пользовались методом Симпсона, причем расчет проводился на ЭВМ CDC-6500 и ЕС-1040 подбором такой T_a , когда различие между заданным значением t_r , то есть временем опыта, и рассчитанным по уравнению /17/, не превышало бы любой наперед заданной величины. Нетрудно показать, что для определения T_a с ошибкой менее 0,1 Кв ТХК с $T_H = 1100\text{K}$ и $T_K = 300\text{K}$ необходимо сделать всего 13 шагов.

Как отмечалось в работе^{/42/}, посвященной термической десорбции, наиболее сложный вопрос состоит в обосновании и выборе значений ΔH_a , ΔS_a и \bar{r} , в общем, зависящих от температуры. Эти зависимости могут компенсироваться, благодаря чему кажущееся значение ΔH_a , определяемое, например, газовой хроматографией в широком диапазоне температуры^{/43/}, может оказаться постоянной величиной. Значения T_a , рассчитанные по формуле /17/, совпадали с рассчитанными Б.Айхлером и И.Зварой^{/25/} и их экспериментальными данными^{/27,28/} только тогда, когда дробь $\exp(\Delta S_a / R) / \bar{r}$ /17/ принималась равной 10^6 . Это означает, что и в случае, когда принимается $\Delta S_a = -\Delta S_{\text{субл}} = -40 \text{ э.е.}$, и в случае, когда адсорбированное состояние одноатомных молекул рассматривается как двумерный газ $\Delta S_a = -10 \text{ э.е.}$ ^{/44/}, значение коэффициента трансмиссии варьирует в пределах $10^{-8} - 10^{-15}$, то есть десорбция является замедленным процессом^{/42/}. Следует напомнить, что определение энтропии адсорбции, особенно при $\theta \rightarrow 0$, является нерешенной до сих пор проблемой^{/45-48/}.

2. РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА В ТХК ДЛЯ МГНОВЕННОГО ВВОДА ПРОБЫ

Для определения распределения вещества с центром тяжести T_a воспользуемся подходом, предложенным в работе Олайна и Де Форда^{/33/}. Согласно этой работе, в хроматографии, то

есть в условиях, когда на изотермическую колонку накладывается подвижное постоянное температурное поле, характеризующееся отрицательным градиентом в направлении как движения газа-носителя, так и движения температурного поля, устанавливается некоторое постоянное/относительно движущегося поля/распределение вещества. Это стационарное состояние обусловлено тем, что запаздывающая часть зоны вещества попадает в более высокую температуру и ускоряет свое движение, а опережающая часть, наоборот, тормозится. Сформировавшееся благодаря этому распределение вещества описывается постоянной "характеристической" температурой $T_{\text{хар}} / \text{K}$ и стандартным отклонением σ / K или см /. Таким образом, обычное для изотермической хроматографии диффузионное размытие зоны уравновешено сжатием, обусловленным градиентом температуры, то есть:

$$d\sigma/dt = (d\sigma/dt)_{\text{разм}} + (d\sigma/dt)_{\text{сжат}} = 0, \quad /18/$$

где t - время хроматографирования.

Рассмотрим хроматографическую модель термохроматографии, а именно представим, что по изотермической колонке, как и в хроматографии, движется некое температурное поле со скоростью, равной скорости движения центра тяжести распределения вещества в колонке. Протяженность этого поля, как и в хроматографии, значительно меньше длины колонки, но больше, чем зона термохроматографируемого вещества. При этом предполагается, что центры поля и зоны совпадают, и градиент температуры остается постоянным, а меняются лишь температуры начала и конца движущегося поля. Изменяется и постоянная в случае хроматографии "характеристическая" температура зоны ($T_{\text{хар}}$), равная в нашем рассмотрении температуре центра тяжести зоны (T_a), однако сжимающее действие и в случае термохроматографии, и в случае хроматографической модели термохроматографии будет оставаться из-за равенства температурного градиента одинаковым.

Сжимающая составляющая в /18/ может быть выражена, согласно работе^{/33/}, уравнением:

$$(d\sigma/dt)_{\text{сжат}} = -g\sigma \Delta H_a w_{\text{зон}} / (RT^2), \quad /19/$$

где $w_{\text{зон}}$ - скорость движения вещества в центре зоны. Следует упомянуть о том, что при выводе уравнения /19/ авторы работы^{/33/} опустили в правой его части член $(u_x - w_{\text{зон}}) / u_x$, приняв его равным 1. Такое предположение обосновано для низкотемпературной части ТХК, когда $(t_r'' \gg t_r')$. Для точного же определения ширины зоны в любой части колонки необходимо учитывать этот член. При расчетах, проводимых на ЭВМ, это можно легко реализовать созданием массива, отражающего зависимость скорости движения зоны какого-либо вещества от температуры. Такой массив может быть рассчитан по уравнению /17/. Предлагаемый подход позволит учитывать сжатие зоны, вызванное не только изменением скорости движения вещества за счет увеличения времени жизни адсорбированных частиц на поверхности колонки, но и за счет уменьшения скорости газа-носителя.

Размывающая составляющая уравнения /18/ может быть определена из выражения дисперсии для изотермической газовой хроматографии:

$$\sigma_{\text{разм}}^2 = xH. \quad /20/$$

Так как высота, эквивалентная теоретической тарелке, зависит от температуры, то, подставляя H из /6/ и заменяя температуру текущей координатой x /см/, согласно /3/, имеем для термохроматографии /или для хроматермографической модели термохроматографии/:

$$\sigma_{\text{разм}}^2 = \frac{a(T_H + gx) + b}{\sqrt{T_H + gx}} x. \quad /21/$$

Дифференцирование этого выражения приводит к следующему:

$$(d\sigma/dt)_{\text{разм}} = \frac{1}{4\sigma T \sqrt{T}} [a(3T^2 - TT_H) + b(T + T_H)] w_{\text{зон}}. \quad /22/$$

Комбинируя уравнения /18/, /19/ и /22/, получаем уравнение дисперсии $\sigma^2 / \text{см}^2$ для ГХТ:

$$\sigma^2 = \frac{R \sqrt{T_a} [aT_a(3T_a - T_H) + b(T_a + T_H)]}{4g \Delta H_a}. \quad /23/$$

Компиляция выражения дисперсии, полученного в работе^{/33/}:

$$\sigma^2 = HR T_a^2 / 2g \Delta H_a, \quad /24/$$

с подстановкой среднего арифметического H из /6/ для температур колонки T_H и T_a дает:

$$\sigma^2 = \frac{R T_a^2 (\sqrt{T_H + \sqrt{T_a}}) (a \sqrt{T_H T_a} + b)}{4g \Delta H_a \sqrt{T_H T_a}}. \quad /25/$$

В табл. 1 приведено сравнение стандартных отклонений /в К/, рассчитанных по уравнениям /23/ и /25/ для мгновенного ввода пробы вещества с $\Delta H_a = -20$ ккал/моль в колонку с внутренним диаметром $d = 0,3$ см, $T_H = 1100$ К и $g = -16$ К/см. Расход газа-носителя $V_0 = 0,5$ см³/с и его коэффициент диффузии $D_{\text{газ}}^0 = 0,1$ см²/с. Видно, что при мгновенном вводе пробы стандартное отклонение гауссовского распределения вещества в ТХК не превышает 10 К. Следует, однако, заметить, что расчеты проводились для оптимальной скорости газа-носителя, определенной из /4/ как:

$$V_{0(\text{опт})} = \pi D_{\text{газ}}^0 d \sqrt{\frac{6(T_H + T_a)}{T_0}}. \quad /26/$$

Таблица 1.

Стандартные отклонения σ (К) распределения вещества при движении его вдоль ТХК (профиль ввода - δ -функция).

T_a, K	1000	900	800	700	600	500	400	300
Уравнение (23)	8,32	7,44	6,59	5,81	5,06	4,38	3,76	3,22
(25)	8,37	7,51	6,68	5,95	5,00	4,19	3,37	2,56

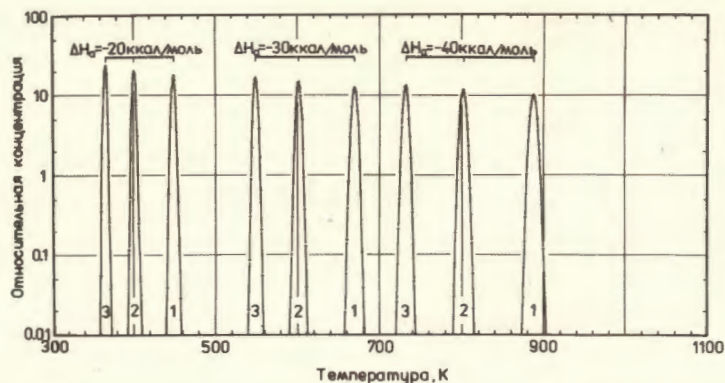


Рис.1. Распределение трех гипотетических веществ по термохроматографической колонке при мгновенном выборе пробы /объяснение в тексте/.

На рис. 1 показано рассчитанное по уравнениям /17/ и /23/ распределение вдоль ТХК трех гипотетических летучих соединений с $\Delta H_a = -20, -30$ и -40 ккал/моль для $t_r = 10, 100$ и 1000 с /пики 1, 2 и 3, соответственно/. Профиль ввода пробы - δ -функция. Расчет проводился при следующих принятых параметрах: $d = 0,3$ см; $V_0 = 0,5$ см³/с; $D_{газ}^0 = 0,1$ см²/с; $T_H = 1100$ К; $T_K = 300$ К; $T_0 = 298,15$ К; $L = 50$ см и $\exp(\Delta S_a/R)/\bar{r} = 10^6$.

3. ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ И ПРОФИЛЯ ВВОДА ПРОБЫ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В ТХК

Широкое использование ГТХ-разделений в радиохимической практике вызвано значительно меньшей, чем в обычной изотермической газовой хроматографии, зависимостью качества разделения /или разделительной способности/ от продолжительности ввода пробы, а также тем, что одновременно с разделением в ГТХ происходит концентрирование, имеющее зачастую наибольшее значение при работе с радиоактивными веществами. Вопросы, связанные с влиянием размеров проб, времени и способов их ввода в обычные изотермические газохроматографические колонки на качество и эффективность разделения, рассматриваются

почти во всех руководствах и монографиях по газовой хроматографии, так что не имеет смысла приводить эту обширную библиографию. В случае же газовой термохроматографии этим вопросам до сих пор не уделялось должного внимания, во всяком случае, нам не известно ни одной работы на эту тему.

На основе уравнений /17/ и /23/ были выполнены расчеты распределения вещества вдоль ТХК при его продолжительном вводе, а именно, при пробковом и экспоненциально-убывающем профиле ^{49/}. Расчеты проводились на ЭВМ CDC-6500, причем профиль ввода разбивался на 100 или 500 псевдо- δ -функций, для каждой из которых определялся отклик - распределение вещества по ТХК, и затем все полученные отклики суммировались. Параметры, использованные при этом, были теми же, что и при расчете распределений, представленных на рис. 1.

На рис. 2 показано распределение по ТХК вещества с $\Delta H_a = -20$ ккал/моль при его пробковом профиле ввода. Ордината представляет собой относительную концентрацию, а именно, % введенного в колонку вещества на длине колонки, соответствующей $\Delta T = 1$ К. Кривые 1, 2 и 3 относятся соответственно к временам ввода пробы ($\tau_{ввода}$), равным 0,1; 0,5 и 1,0 времени опыта ($\tau_{оп}$). Нерегулярности (пики), вызванные конечным числом разбиений /в данном случае 100/ профиля ввода, позволяют наглядно представить движение вещества вдоль ТХК и постепенное сжатие /концентрирование/ адсорбционной зоны. Так, для времени опыта $\tau_{оп} = 100$ с первый справа пик соответствует времени переноса, равному 0,5 с, следующий - 1,5 с и далее 2,5 с, 3,5 с, 4,5 с...

На рис. 3 представлено распределение вещества / $\Delta H_a = -20$ ккал/моль/ в ТХК для экспоненциально-убывающего профиля ввода. Время ввода пробы в данном случае равно времени опыта, поэтому в качестве основной характеристики ввода использовалась доля вещества $F/\%$, введенного в ТХК за время опыта. Координаты аналогичны показанным на рис. 2, число разбиений равно 500. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют F , равным 99, 50 и 10%. Рассчитанные распределения /рис. 3/ очень похожи на экспериментально определенные, например, на полученные Б.Айхлером и В.П.Домановым распределения At и Hg ^{50/}. Из рис. 2 и 3 видно, что даже для постоянного ввода пробы в ТХК с продолжительностью, равной $\tau_{оп}$, основная

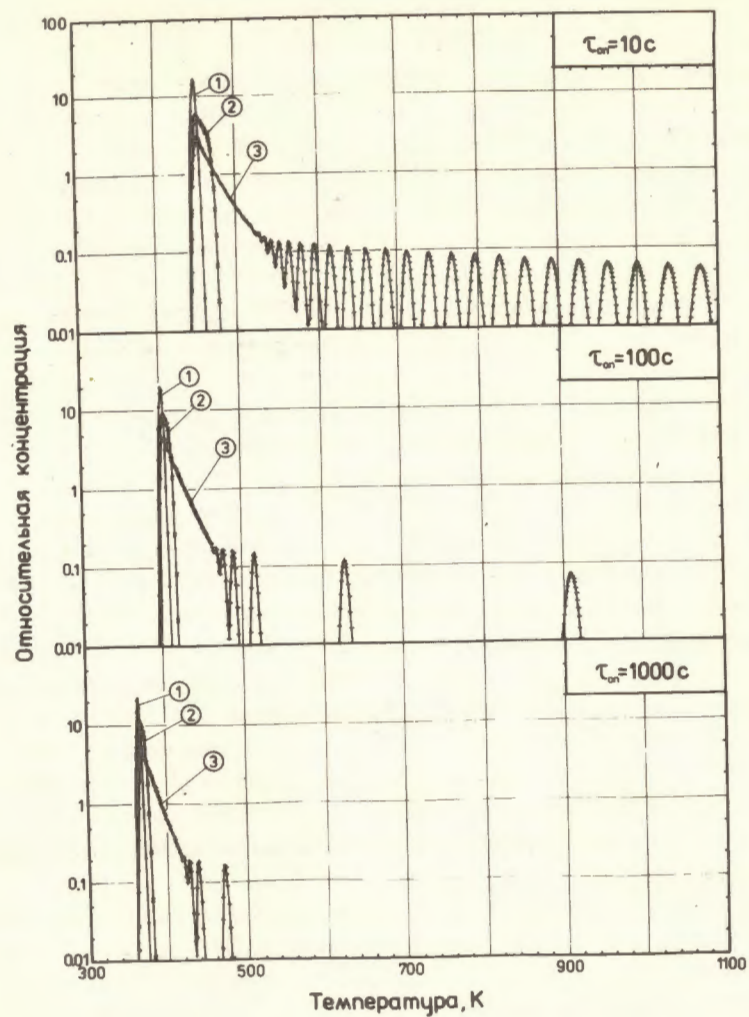


Рис.2. Распределение гипотетического вещества с $\Delta H_a = 20$ ккал/моль при пробковом профиле ввода его в термохроматографическую колонку /объяснение в тексте/.

доля вещества концентрируется в зоне протяженностью в несколько см /то есть $\sim 100-150$ K/. Следует подчеркнуть, что экспериментально полученные распределения вещества по ТХК могут существенно отличаться от рассчитанных нами не только

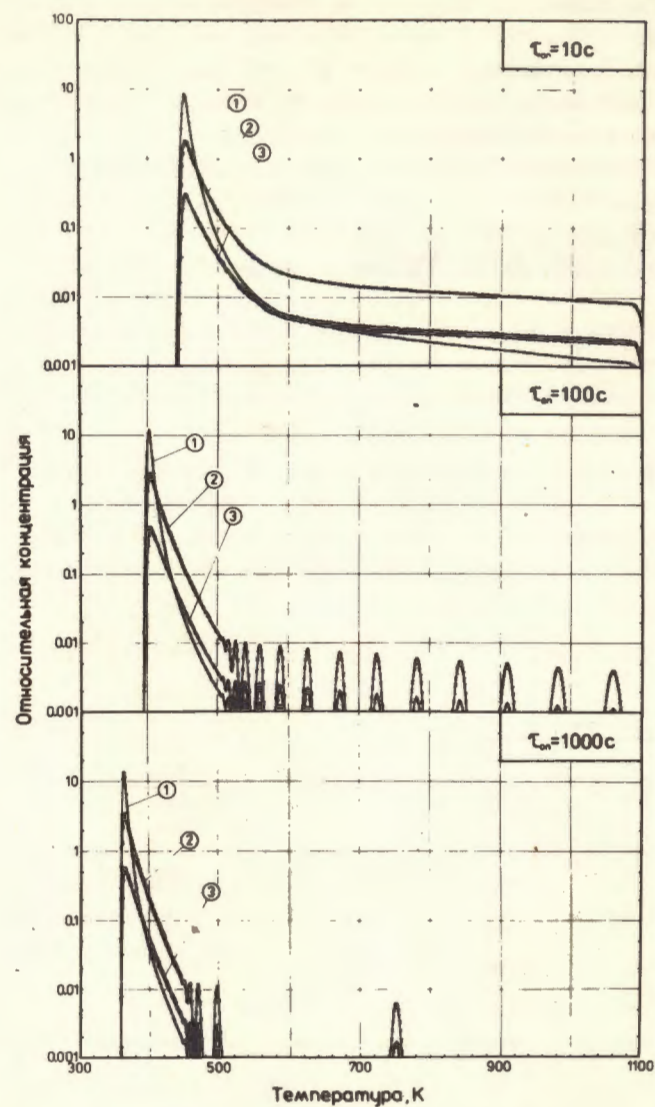


Рис.3. Распределение гипотетического вещества с $\Delta H_a = -20$ ккал/моль при экспоненциально-убывающем профиле ввода его в термохроматографическую колонку /объяснение в тексте/.

из-за непостоянства ΔH_a , ΔS_a и \bar{r} в широком диапазоне температур /от T_n до T_a /, но и из-за присутствия в газовой фазе нескольких соединений одного и того же элемента, которые к тому же могут претерпевать различные химические превращения во время транспорта по колонке /22,26,51,52/.

Были проведены расчеты критерия разделения (R) для оценки разделительной способности ТХК для двух пар веществ с энтальпиями адсорбции, равными -40 и -30, а также -30 и -20 ккал/моль. Использовалось уравнение:

$$R_{1,2} = \frac{T_{a1} - T_{a2}}{2(\sigma_1 + \sigma_2)} \quad /27/$$

где T_{a1} и T_{a2} - температуры центров тяжести распределения веществ 1 и 2 в колонке /К/, σ_1 и σ_2 - стандартные отклонения их распределений /К/. В случаях, когда ввод пробы не был мгновенным и распределение вещества по колонке в результате

Таблица 2.

Критерии разделения (R) некоторых пар гипотетических веществ в ТХК для пробкового профиля ввода.

$\tau_{оп}, c$	$\tau_{ввода} / \tau_{оп}$				
	0	0,1	0,5	0,9	1,0
вещества с $\Delta H_a = -40$ и -30 ккал/моль					
10	11,24	10,91	5,79	1,84	0,84*
100	11,34	11,12	6,76	2,61	1,27*
1000	11,26	11,08	7,22	2,95	1,66*
вещества с $\Delta H_a = -30$ и -20 ккал/моль					
10	12,80	12,48	6,78	1,18*	0,43*
100	12,65	12,49	8,55	3,50	1,05**
1000	12,35	12,22	8,99	4,02	2,26

* - асимметрия пиков больше 2.

** - асимметрия пиков больше 5.

этого не было симметричным, расчет стандартного отклонения (σ) производился методом моментов, причем вычислялась и асимметрия распределения вещества. В табл. 2 и 3 даны значения критерия разделения для пробкового и экспоненциального ввода смеси веществ в ТХК. Следует отметить, что расчет R по уравнению /27/ для несимметричных пиков, в общем, неправилен, поэтому в табл. 2 и 3 даны указания о приближенных значениях асимметрии зон адсорбции. Из табл. 3 видно, что в радиохимической практике при проведении высокотемпературного перевода продуктов в газовую фазу из "толстых" облученных мишеней /экспоненциальный ввод/ и одновременно с этим газотермохроматографического разделения необходимо стремиться к более полному улетучиванию веществ из мишеней. Естественно также стремление радиохимиков-экспериментаторов добиваться предпочтительного извлечения одного продукта в газовую фазу из сложных смесей /8,11,18,51,53/.

Таблица 3.

Критерии разделения (R) некоторых пар гипотетических веществ в ТХК для экспоненциально-убывающего профиля ввода.

$\tau_{оп}, c$	Доля улетучивания F (%)				
	99	90	50	25	10
вещества с $\Delta H_a = -40$ и -30 ккал/моль					
10	2,55***	1,38	0,96	0,89	0,86
100	3,49***	1,98***	1,42	1,33	1,29
1000	4,11**	2,46**	1,83	1,73	1,69
вещества с $\Delta H_a = -30$ и -20 ккал/моль					
10	1,69***	0,81**	0,52	0,46	0,44
100	3,58***	1,82***	1,22***	1,11***	1,02***
1000	5,47**	3,34**	2,49	2,35	2,29

* - асимметрия пиков больше 3.

** - асимметрия пиков больше 6.

*** - асимметрия пиков больше 10.

Сравнение данных табл. 2 и 3 указывает также на обоснованность окончательной продувки ТХК чистым газом-носителем с целью улучшения разделительной способности. Такой прием был использован недавно в работе /54/.

4. ВЫВОДЫ

На основании теории теоретических тарелок и теории абсолютных скоростей выведены уравнения /17/ и /23/, описывающие перенос ультрамикрочастиц летучих веществ в газотермохроматографической колонке. Сравнение уравнения /17/ с аналогичным, полученным ранее Б.Айхлером и И.Зварой /25/ в предположении мгновенного установления равновесия, показывает, что процесс десорбции является замедленным и характеризуется крайне низкими значениями коэффициента трансмиссии $\bar{\tau} = 10^{-8} - 10^{-15}$. Заметим, что коэффициент трансмиссии в нашем рассмотрении, т.е. в случае ламинарного потока газа-носителя в ТХК, может включать в себя член, характеризующий вероятность выхода десорбированной частицы из граничащего со стенкой слоя газа, и равный, как указывалось в работе И.Звары /29/, $\sim 10^{-3}$. Следует подчеркнуть, что представленное в настоящей работе решение ограничено предположением о постоянстве значений ΔH_a , ΔS_a и $\bar{\tau}$, а также об однородности адсорбирующей поверхности и идеальности газа-носителя. Кроме того, не принимались во внимание диффузия в твердой фазе /адсорбенте/ и поверхностная диффузия. Последняя в случае нелокализованной адсорбции может вносить дополнительный вклад в размытие адсорбционной зоны. В данной работе мы не рассматривали также влияния давления газа-носителя (p) на перенос вещества в ТХК. Понятно, что зависимости t'_r /уравнение /12//, и t''_r /уравнение /16// от p могут оказаться очень сильными, особенно в переходной области течения газа. Решение задачи в общем виде, включая перенос вещества в вакуумной ТХК, потребует, вероятно, совершенно другого подхода, чем предложенные как в данной работе, так и в опубликованной недавно работе Б.Айхлера /55/.

Несмотря на общепринятые ограничения, данная работа может быть полезна при оценке перспектив использования термохро-

матографии в препаративной радиохимии для очистки и концентрирования как коротко-, так и долгоживущих радионуклидов.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность проф. В.А.Халкину, проф. И.Зваре, И.А.Ютландову и А.Ковалеву за ряд ценных замечаний, высказанных при обсуждении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Merinis J., Bouissieres G. *Anal. Chim. Acta*, 1961, 25, 5, p. 498.
2. Звара И., Тарасов Л.К. *ЖНХ*, 1962, 7, 12, с. 2665.
3. Merinis J., Bouissieres G. *Radiochim. Acta*, 1969, 12, 3, p. 140.
4. Westgaard L., Rudstam G., Jonsson O.C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, 31, 12, p. 3747.
5. Blachot J. et al. *Proc. of Second IAEA Symp. on Phys. and Chem. of Fission. Vienna*, 1969, p. 803.
6. Weber M., Trautmann N. *BMBW-FB K70-19, Mainz*, 1970, S.34.
7. Wolf G.K., Fritsch T. *KFK 1257, Karlsruhe*, 1970.
8. Звара И. и др. *ОИЯИ, Д12-5845, Дубна*, 1971.
9. Давыдов А.В., Травников С.С., Мясогедов Б.Ф. *ЖАХ*, 1971, 26, 10, с. 1936.
10. Вандлик Я. и др. *ОИЯИ, Р12-6234, Дубна*, 1972.
11. Айхлер Б. *ОИЯИ, Р12-5662, Дубна*, 1972.
12. Балр Б. и др. *ОИЯИ, Р12-7164, Дубна*, 1973.
13. Grapengiesser B., Rudstam G. *Radiochim. Acta*, 1973, 20, 1/2, 85.
14. Rudstam G., Grapengiesser B. *Radiochim. Acta*, 1973, 20, 3, p. 97.
15. Bächmann K., Hoffmann P. *GSI 73-7, Darmstadt*, 1973, S. 132.
16. Балр Б. и др. *ОИЯИ, Р12-7340, Дубна*, 1973.
17. Айхлер Б., Доманов В.П. *ОИЯИ, Р12-7775, Дубна*, 1974.
18. Звара И. и др. *ОИЯИ, Р6-8740, Дубна*, 1975.
19. Вахтель В.М. и др. *Радиохимия*, 1976, 18, 6, с. 886.
20. Байер Г.-Ю., Новгородов А.Ф., Халкин В.А. *ОИЯИ, Р6-9917, Дубна*, 1976.
21. Bächmann K., Rudolph J. *J. Radioanal. Chem.*, 1976, 32, 2, p. 243.

22. Адилбиш М. и др. ОИЯИ, P12-10584, Дубна, 1977.
23. Eichler В., Gaggeler-Koch, H. Gaggeler H. GSI-J-I-78, Darmstadt, 1978, S.181.
24. Merinis J. Theses, Orsay, 1965, A21.
25. Айхлер Б., Звара И. ОИЯИ, P12-8943, Дубна, 1975.
26. Steffen A., Bächmann K. Talanta 1978, 25, 11/12, p. 677.
27. Айхлер Б., Доманов В.П., Звара И. ОИЯИ, P12-9554, Дубна, 1976.
28. Айхлер Б., Реец Т., Доманов В.П. ОИЯИ, P12-10047, Дубна, 1976.
29. Звара И. ОИЯИ, Д7-9734, Дубна, 1975, с. 111.
30. Жуховицкий А.А. и др. ДАН СССР, 1951, 77, 3, с. 435.
31. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Успехи химии, 1957, 26, 9, с. 992.
32. Tudge A. Canad. J. Phys., 1962, 40, 5, p. 557.
33. Ohline R.W., DeFord D.D. Anal. Chem., 1963, 35, 2, p. 227.
34. Aris R. Proc. Roy. Soc., 1956, 235, No. 1200, p. 67.
35. Giddings J.C., Seager S.L. J. Chem. Phys., 1960, 33, 5, p. 1579.
36. Ettre L.S. Open Tubular Columns in Gas Chromatography. Plenum Press. 1965, N.-Y.
37. Грошковский Я. Техника высокого вакуума. "Мир", М., 1975, с. 51.
38. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. "Химия", Л.-М., 1966, с. 465.
39. Rudolph J., Bächmann K. Chromatographia, 1977, 10, 12, p. 731.
40. Frenkel J. Z. Physik, 1924, 26, 2, p. 117.
41. Eyring H., Walter J., Kimball G.E. Quantum Chemistry, Wiley, N.-Y., 1944.
42. Petermann L.A. Progr. in Surface Sci., Pergamon Press, 1973, v.3, p.1.
43. Steffen A., Bächmann K. Talanta, 1978, 25, 10, p. 551.
44. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. ИЛ, М., 1962, с. 138.
45. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. "Наука", М., 1967, с. 119.
46. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. "Мир", М., 1970, с. 78.
47. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. "Химия", М., 1975, с. 103.
48. Раннелс Л.К. Статистическая физика поверхности. В сб.: "Новое в исследовании поверхности твердого тела". Вып.1, "Мир", М., 1977, с. 44.

49. Ногаре С.Д., Джувет Р.С. Газо-жидкостная хроматография. Недра, Л., 1966, с. 189.
50. Айхлер В., Доманов В.П. ОИЯИ, P12-7928, Дубна, 1974.
51. Ваяр В. et al. J. Inorg. Nucl. Chem., 1978, 40, 8, p. 1461.
52. Helas G., Hoffmann P., Bächmann K. J. Radioanal. Chem., 1978, 47, 1/2, p. 159.
53. Ваяр В. et al. Radiochem. Radioanal. Letters, 1978, 35, 3, p. 109.
54. Eichler В. et al. GSI-J-I-78, Darmstadt, 1978, s. 183.
55. Eichler В. ZfK-346, Rossendorf, 1977.

Рукопись поступила в издательский отдел
14 мая 1979 года.