

**сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна**

**P6-86-228**

**Ким У Зин, И.Звара**

**РАСЧЕТЫ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ  
В ТЕРМОХРОМАТОГРАФИИ**

**1986**

## ВВЕДЕНИЕ

Для экспрессного радиохимического анализа и идентификации продуктов ядерных реакций все шире используются процессы улетучивания и последующей адсорбции элементов или соединений из газовой фазы, например термохроматография<sup>1,2/</sup>.

Селективность этого метода разделения определяется, в первую очередь, различием в энтальпиях адсорбции  $\Delta H_a^0$  компонентов смеси на материале термохроматографической колонки. Для оценки возможности разделения смесей необходимо знать хотя бы приближительные значения  $\Delta H_a^0$  и иметь метод расчета их температур осаждения  $T_A$  на термохроматографической колонке при заданных экспериментальных условиях.

Рассмотрим идеальную термохроматографию в колонках с постоянным температурным градиентом, т.е. с линейным падением температуры вдоль колонки. Айхлер и Звара<sup>3,4/</sup> вывели следующее выражение, которое связывает термодинамические характеристики адсорбции, параметры эксперимента и результат - температуру осаждения:

$$Ei^*\left(\frac{-\Delta H_a^0}{RT_A}\right) - Ei^*\left(\frac{-\Delta H_a^0}{RT_S}\right) = - \frac{(t_R - t_g) \bar{v}_0 a}{s_1 T_0 \exp(\Delta S_a^0 / R)} \equiv Y, \quad /1/$$

где  $t_R$  - время опыта;  $\bar{v}_0$  - объемный расход газа-носителя при температуре  $T_0$ ;  $a$  - температурный градиент /  $a < 0$  /;  $T_A$  - температура осаждения;  $s_1$  - поверхность участка колонки единичной длины;  $\Delta S_a^0$  - стандартная энтропия адсорбции;  $\Delta H_a^0$  - стандартная энтальпия адсорбции;  $T_S$  - температура стартового участка;  $T_0$  - произвольно выбранная "стандартная" температура;  $t_g$  - время движения газа от  $T_S$  к  $T_A$ ;  $Ei^*(x)$  - интегральная показательная функция; для  $x \ll 1$ , как известно,  $Ei^*(x) = (e^x/x)(1 + 1!/x + 2!/x^2 + \dots)$ . Уравнение /1/ можно решить лишь численно. В работах<sup>5,6/</sup> представлены расчеты влияния изменения  $\Delta S_a^0$  и некоторых параметров опыта на значение  $T_A$ . В работе<sup>3/</sup> решение уравнения /1/ приведено в виде универсального семейства кривых, которые представляют собой зависимость  $T_A$  ( $Y$ ) для набора определенных дискретных значений  $\Delta H_a^0$ , чтобы оценивать  $T_A$  по известной  $\Delta H_a^0$  или наоборот. В работе<sup>5/</sup> получены формулы для  $\Delta H_a^0(T_A)$  из /1/ методом последовательных приближений и охарактеризована их точность.

В настоящей работе мы попытались развить анализ решения уравнения /1/, чтобы получить более точные и удобные приближения

для  $T_A$  как функции от  $\Delta H_a^0$  и от параметров эксперимента аналитическими формулами /аналогичные выкладки можно сделать и для вычисления  $\Delta H_a^0$  по  $T_A$ /. Результаты расчетов по приближенным формулам сравниваются с точным решением /1/ для некоторых частных случаев.

### АНАЛИЗ СВОЙСТВ РЕШЕНИЯ ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ

I

Обозначим  $h_A = -\Delta H_a^0 / RT$  и  $h_S = -\Delta H_a^0 / RT_S$ . Теперь можем записать /1/ в виде

$$Ei^*(h_A) = Ei^*(h_S) + Y. \quad /2/$$

Примем некоторые очевидные приближения:

а/ Величина  $t_g$  является функцией ряда параметров:  $t_g = \frac{T_0}{av_0} \ln \frac{T_A}{T_S}$ ,

где  $v_0$  - линейная скорость газа-носителя при  $T_0$ . Ее можно пренебречь, так как для всех практических важных случаев  $t_g \ll t_R$ .

б/ Энтропию адсорбции обычно приходится оценивать или вычислять по теоретическим формулам /4/. Она зависит, главным образом, от картины адсорбции /локализованная или подвижная/ и частоты колебаний атомов решетки адсорбента. Кроме того, для подстановки в /1/ ее следует усреднять по интервалу температур  $[T_S, T_A]$ . Вследствие этих неопределенностей целесообразно начать анализ уравнения /1/, считая  $\Delta S_a^0$  постоянной величиной.

в/ Для практики в основном важны такие экспериментальные условия, когда  $T_A$  заметно ниже  $T_S$ , а следовательно,  $Ei^*(h_S) \ll Ei^*(h_A)$ . Принимая все эти приближения, приходим к уравнению

$$Ei^*(h) = Y, \quad /3/$$

где правая часть не зависит от  $\Delta H_a^0$  или  $T_A$ . Поэтому его решение  $h$  /вводим это новое обозначение, чтобы оттенить частный случай/ является функцией только от  $Y$ , а  $\Delta H_a^0$  и  $T_A$  в этом случае строго пропорциональны друг другу:

$$\Delta H_a^0(T_A) = -RhT_A \text{ и } T_A(\Delta H_a^0) = -\Delta H_a^0/Rh. \quad /4/$$

В таблице приведены значения  $h$ , рассчитанные с относительной точностью  $\leq 0,0001$  для широкого диапазона значений  $Y$ .

Линейная интерполяция данных таблицы обеспечивает необходимую точность значений  $h$  во всем диапазоне. Функция  $h(\log Y)$  слегка выпуклая. Простое ее аналитическое приближение, обеспечивающее относительную точность  $\leq 0,0008$  в пределах изменения  $\log Y \approx 7 \div 11$ , дается формулой

$$h = 2,1545 + 2,4096 \log Y. \quad /5/$$

Наконец, оценим температуру  $T_{AS}$ , выше которой нельзя в /2/ пренебрегать членом  $Ei^*(h_S)$  и надо решать именно это уравнение,

Таблица

Значения  $h$  и  $Rh$  по уравнению /5/  
/R = 8,31441 Дж/моль, K = 1,98506 кал/моль K/

$\log Y$	$h$	$Rh$	$Rh$
		(Дж/моль K)	(кал/моль K)
4,0	11,561	96,13	22,95
4,5	12,827	106,61	25,47
5,0	14,080	117,06	27,96
5,5	15,322	127,40	30,43
6,0	16,557	137,66	32,88
6,5	17,785	147,87	35,32
7,0	19,006	158,03	37,74
7,5	20,223	168,15	40,16
8,0	21,436	178,23	42,51
8,5	22,645	188,28	44,97
9,0	23,851	198,30	47,36
9,5	25,053	208,30	49,75
10,0	26,253	218,28	52,14
10,5	27,451	228,24	54,51
11,0	28,647	238,18	56,89
11,5	29,840	248,11	59,26
12,0	31,032	258,02	61,63
12,5	32,222	269,91	63,99
13,0	33,411	277,80	66,35
13,5	34,599	287,67	68,71
14,0	35,785	297,53	71,06

а не уравнение /2/. Пусть при  $T_{AS}$  решение /2/ отличается от  $h$  на некоторую относительно малую величину  $ah (\ll h)$ .

Используя "нулевое" приближение  $Ei^*(h) = e^h/h$ , имеем

$$e^{(1+a)h} = (1+a)hY + (1+a) \frac{h}{h_S} e^{h_S}$$

Очевидные приближения в обеих частях уравнения дают далее

$$(1+ah)e^h = e^h + e^{h_S}$$

откуда

$$e^{h_S - h} = ah, \quad h(T_{AS}/T_S - 1) = \ln(ah),$$

и, окончательно,

$$\frac{T_{AS}}{T_S} = 1 + \frac{\ln(\alpha h)}{h} ; T_S - T_{AS} = -T_S \ln(\alpha h)/h. \quad /6/$$

Таким образом, например, при  $h \approx 20$  вплоть до температуры  $\approx 0,9 T_S$  вычисленное по /4/ значение  $T_A$  отличается от "точного" не более, чем на 1%.

## II

Оценим изменение  $T_A$ , которое обозначим  $\Delta T_A$ , при умножении  $Y$  на некоторый коэффициент  $\beta$ . Выведем уравнение, связывающее приращение значения  $h$ , являющегося решением /3/, и  $\beta$ . Примем слова "нулевого" приближение  $Ei^*(h)$ . Тогда, дифференцируя и затем интегрируя уравнение

$$h - \ln h = \ln Y + \ln \beta,$$

получаем

$$\Delta h - \ln \frac{h + \Delta h}{h} = \ln \beta.$$

При  $\Delta h/h \ll 1$  приближенно

$$\Delta h - \Delta h/h = \ln \beta,$$

откуда

$$\Delta h = \frac{\ln \beta}{h - 1} h.$$

Нетрудно убедиться на основании данных таблицы, что последнее уравнение применимо даже далеко за пределами интервала  $\beta = 0,1 \div 10$ .

Из

$$T_A + \Delta T_A = -\Delta H_a^0 / R(h + \Delta h)$$

находим

$$T_A + \Delta T_A = T_A / (1 + \frac{\ln \beta}{h - 1}) \quad \text{и} \quad \Delta T_A = -T_A \ln \beta / (h - 1 + \ln \beta). \quad /7/$$

Для получения численных значений  $h + \Delta h$ , а затем и  $\Delta T_A$ , разумеется, можно использовать уравнение /5/ или данные таблицы. Однако формула /7/ более наглядно описывает, например, изменение  $T_A$  при варьировании одного из экспериментальных параметров и фиксированных значениях остальных. Видно /см. уравнение /1//, что изменение значений  $t_R$ ,  $\bar{v}_0$ , а или  $1/S_1$  /по отдельности/, в одинаковое число раз приводит к одному и тому же  $\Delta T_A$ . При  $h \approx 20$  и  $\beta = 10$  отношение  $\Delta T_A / T_A$  составляет  $10 \div 15\%$ .

## III

В общем случае  $\Delta S_a^0$  зависит от температуры, и следовательно,  $Y = Y(T)$ . В частности, в модели подвижной адсорбции можно принять  $\Delta S_a^0 = R \ln [1 \text{ см}^{-1} \tau_0 (RT/2\pi M)^{1/2}]$ , /8/

где  $\tau_0$  - период колебаний адсорбированных атомов /молекул/ перпендикулярно поверхности,  $M$  - масса поля, а множитель  $\text{см}^{-1}$  обусловлен выбором определенного стандартного отношения концентраций молекул в газе и на поверхности /4/. В этом конкретном случае

$$Y(T) = Y(T_0) \cdot (T/T_0)^{-1/2}.$$

Взяв энтропийный член при температуре  $T_A$ , из уравнений /1/ и /3/ получаем

$$Ei^*\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT_A}\right) = Y(T_0) \cdot \left(\frac{T_A}{T_0}\right)^{-1/2}. \quad /9/$$

В общем случае, при степенной /с показателем  $n$ / зависимости  $Y$  от температуры, использование уравнения /7/ приводит к

$$T_A = T_A^0 / \left(1 + \frac{n}{h_0 - 1} \ln \frac{T_A}{T_0}\right), \quad /10/$$

где  $h_0 = h[Y(T_0)]$ , т.е. решение уравнения /3/ при  $Y = Y(T_0)$ , и  $T_A^0 = -\Delta H_a^0 / R h_0$ . В большинстве случаев  $|n \ln(T_A/T_0)| \ll h$  и  $T_A$  не может сильно отличаться от  $T_A^0$ . Поэтому весьма точное приближение решения /10/ должно даваться формулой

$$T_A = T_A^0 / \left(1 + \frac{n}{h_0 - 1} \ln \frac{T_A}{T_0}\right). \quad /11/$$

Если принять  $\ln(T_A/T_0) \approx (T_A - T_0)/T_A$ , то приходим к линейной зависимости

$$T_A = \frac{-\Delta H_a^0}{R h_0} \left(1 - \frac{n}{h_0 - 1}\right) + \frac{n}{h_0 - 1} T_0. \quad /12/$$

Можно показать, что это уравнение касательной к решению уравнения /2/ в точке  $T_A = T_0$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами вычислены "точные" значения  $T_A$  из уравнения /2/, когда энтропия определяется формулой /8/ /принято  $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-12}$  с/, при следующих значениях параметров:  $t_R = 60$  мин,  $\bar{v}_0 = 20$  см<sup>3</sup>/мин,  $a = -10$  К/см,  $s_1 = 10$  см<sup>2</sup>/см,  $M = 220$  г/моль и  $T_0 = 298$  К. Отсю-

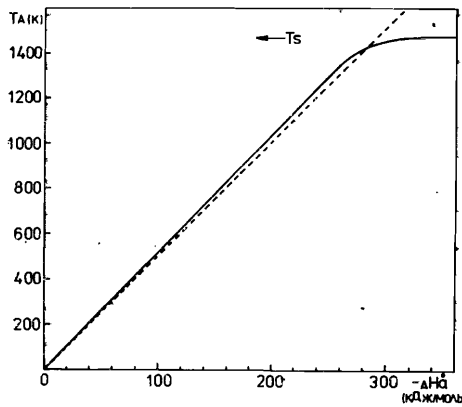


Рис.1. График функции  $T_A(\Delta H_a^0)$  при  $T_S = 1473\text{K}$  и  $Y(T_0) = 9,51 \cdot 10^8$ ; сплошная кривая - решение уравнения /2/; пунктир - вычисление по приближенной формуле /4/.

да  $Y(T_0) = 9,5114 \cdot 10^8$ . Расчетная кривая приведена на рис.1. Там же показана прямая по формуле /4/ при  $h = h_0 = 23,798$ :  $T_A = -5,0539 \cdot 10^{-3} \Delta H_a^0$ . /Здесь и ниже  $T_A$  дается в единицах К, а  $\Delta H_a^0$  в Дж/моль/.

На рис.2 показаны относительные ошибки значений  $T_A$ , вычисленные по формулам /4/, /11/ и /12/ в виде функции от "точной"  $T_A$ .

Отметим некоторые характерные черты этих результатов:

- Простейшая формула /4/ может привести к заметным ошибкам. Отметим, что аппроксимация решений уравнения /2/ прямой, проходящей через начало координат, методом наименьших квадратов /равные веса/ в интервале значений  $-\Delta H_a^0 = 0 \div 250$  кДж/моль, что соответствует  $T_A \leq 1300$  К, приводит к  $T_A = -5,1832 \cdot 10^{-3} \Delta H_a^0$  /эффективное  $h = 23,204$ , т.е. на 2,5% меньше  $h_0$  - см. выше/.

- Формула /11/ позволяет вычислять  $T_A$  в широком диапазоне с высокой точностью / << 1%/. Уравнение /6/ может быть использовано для характеристики верхнего предела применимости формулы /11/ при заданном уровне точности  $\alpha$  выше 0,1% /сравни рис.2/.

- Формула /12/ для рассматриваемого примера имеет вид  $T_A = 5,1647 \cdot 10^{-3} \Delta H_a^0 - 6,5356$ . Метод наименьших квадратов дает здесь  $T_A = -5,2381 \Delta H_a^0 - 9,4922$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Поскольку точность экспериментального определения  $T_A$  вряд ли может быть лучше 1%, для расчетов  $T_A$  можно в первую очередь рекомендовать формулу /11/ с тем, что  $h_0$  определяется по данным таблицы или из уравнения /5/. Соответствующая /11/ формула для расчета  $\Delta H_a^0$  из экспериментальных значений  $T_A$  получается преобразованием /10/:

$$\Delta H_a^0 = -R h_0 T_A \left( 1 + \frac{n}{h_0 - 1} \ln \frac{T_A}{T_0} \right).$$

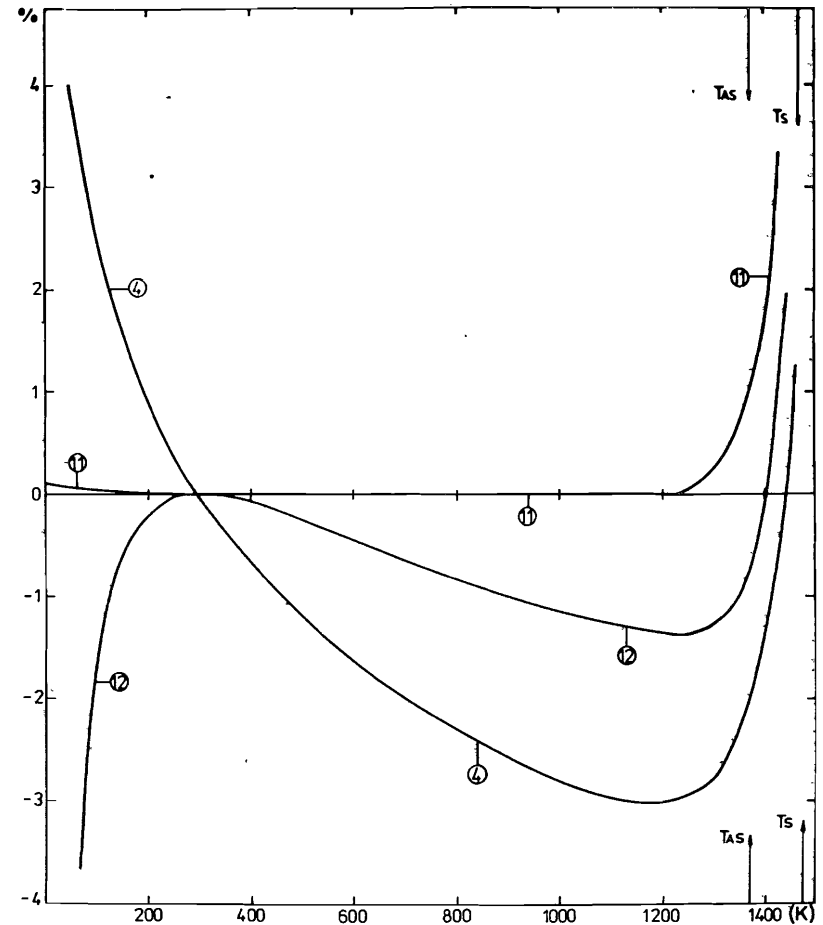


Рис.2. Относительные ошибки приближенных формул для функции  $T_A(\Delta H_a^0)$ , приведенной на рис.1. Номера кривых соответствуют номерам формул в тексте. Отмечена  $T_{AS}$  для  $\alpha = 1\%$ .

2. Указанные формулы могут быть использованы на участке кривых  $T_A(\Delta H_a^0)$  и  $\Delta H_a^0(T_A)$  вплоть до  $T_{AS}$  из уравнения /6/.

3. Ошибки расчета по простейшей формуле /4/ могут иногда выходить за пределы точности экспериментального определения  $T_A$ . Поэтому /4/ нельзя рекомендовать для универсального использования. Ошибки будут еще больше, чем указано на рис.2, в случае  $|n| > 1/2$ .

4. Формула /7/ позволяет с большей точностью рассчитывать  $\Delta T_A$  при варьировании какого-либо параметра.

5. Для диапазона  $T_{AS} \div T_S$  необходимо численно решать уравнение /2/. Надо, однако, отметить, что на опыте невозможно реализовать строго линейный ход температуры вблизи  $T_S$ , который предполагается при выводе уравнения /1/. Слабая зависимость  $T_A$  от  $\Delta H_a^0$  затрудняет использование соответствующего участка колонки для разделения. Поэтому можно рекомендовать подбирать с помощью /6/ стартовую температуру так, чтобы температура осаждения всех компонентов смеси была ниже  $T_{AS}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Merinis J., Bonssieres G. Anal.Chim. Acta., 1961, v.25, p.498.
2. Звара И., Тарасов Л.К. ЖНХ, 1962, т.7, с.2665.
3. Айхлер Б., Звара И. ОИЯИ, P12-8943, Дубна, 1975.
4. Eichler B., Zvara I. Radiochim.Acta, 1982, v.30, p.233.
5. Fremont Lamouramme R. et al. In: Hand book of the Physics and Chemistry of the Actinides. Vol.3, North Holland, Amsterdam, 1985.
6. Айхлер Б. и др. ОИЯИ, P12-9454, Дубна, 1976.

Рукопись поступила в издательский отдел  
11 апреля 1986 года.

Ким У Зин, Звара И.

P6-86-228

Расчеты температуры осаждения в термохроматографии

В результате анализа основного уравнения линейной идеальной термохроматографии для колонки с постоянным температурным градиентом выведены приближенные аналитические формулы, описывающие зависимость температуры осаждения  $T_A$  /максимум термохроматографического пика/ от энтальпии адсорбции  $\Delta H_a^0$  и от параметров эксперимента при учете зависимости энтропии адсорбции от температуры. Формулы справедливы в широком диапазоне значений переменных величин и, как показало сравнение с численным решением основного уравнения, обеспечивают точность приближения выше точности экспериментального определения  $T_A$ . Получена также формула для расчета  $\Delta H_a^0$  как функции от  $T_A$  и условий опыта.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод авторов

Kim U Jin, Zvara I.

P6-86-228

Calculation of the Deposition Temperature  
in Thermochromatography

By analysis of the basic equation of the ideal linear thermochromatography for columns with constant temperature gradient, there were deduced some approximate analytical formulae which describe the dependence of the deposition temperature,  $T_A$  (maximum of the thermochromatographic peak) on the enthalpy of adsorption,  $\Delta H_a^0$ , and on experimental parameters, the dependence of the entropy of adsorption on temperature is allowed for. The formulae are valid within broad range of values of the variables, comparison with the numerical solution of the basic equation demonstrates, that their accuracy is better than that of experimental  $T_A$ 's. Formula for calculating  $\Delta H_a^0$  as a function of  $T_A$  and the experimental conditions is obtained as well.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986