

文章编号:0253-9950(2009)01-0028-08

气相色谱过程的蒙特卡罗模拟

林茂盛^{1, 2}, 秦 芝^{1, *}, 郭俊盛¹, 张丽娜¹, 丁华杰¹, 范芳丽^{1, 2},
白 静^{1, 2}, 雷富安¹, 吴晓蕾¹, 李小飞^{1, 2}

1. 中国科学院 近代物理研究所, 兰州 730000; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘要:用蒙特卡罗方法模拟了易挥发化合物的气相色谱微观动力学行为, 描述了化合物随气流在固体色谱柱表面的迁移以及吸附-解吸等过程。按气相色谱微观动力学模型编译的计算机程序模拟了超重元素化合物在等温色谱及热色谱的动力学过程, 并根据不同实验条件进行了大量计算。计算结果与实验数据较为吻合。讨论了超重元素的半衰期、吸附态的周期、载气流量以及化合物的质量密度等对实验结果的影响及该理论模型的优点和待改进的地方。

关键词:蒙特卡罗; 超重元素; 热色谱; 等温色谱

中图分类号:O657.71 **文献标志码:**A

Simulation of Gas Chromatographic Processes by Monte Carlo Method

LIN Mao-sheng^{1, 2}, QIN Zhi^{1, *}, GUO Jun-sheng¹, ZHANG Li-na¹, DING Hua-jie¹,
FAN Fang-li^{1, 2}, BAI Jing^{1, 2}, LEI Fu-an¹, WU Xiao-lei¹, LI Xiao-fei^{1, 2}

1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Based on Monte Carlo method the microscopic gas-phase adsorption chromatographic behaviors of volatile chemical compounds were simulated, and the migration process of those compounds followed by the carrier gases along the chromatographic surface and the process of adsorption-desorption were also described. The programs have been compiled to simulate the processes of thermochromatography and isothermal chromatography with different experimental conditions and properties. The calculated results agree well with the actual facts and experiment results. The influence of the half-lives of superheavy elements, the flow rate of carrier gas and other factors on the experimental results were discussed. Some advantages and disadvantages of the model based on Monte Carlo method were also stated in this paper.

Key words: Monte Carlo; superheavy elements; thermochromatography; isothermal chromatography

气相化学分离以其快速、高效、适宜于超重元素的 α 衰变和自发裂变衰变测量的优点, 在超重

元素的化学性质研究方面发挥了重要的作用。超重元素的气相化学实验主要有热色谱(thermo-

收稿日期:2007-10-17; 修订日期:2008-08-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(0612010GJ0)

作者简介:林茂盛(1981—), 男, 辽宁庄河人, 博士研究生, 粒子物理与原子核物理专业

* 通讯联系人:qinzhi@impcas.ac.cn

chromatography, TC)和等温色谱^[1-2] (isothermal chromatography, IC),它们根据超重元素的化合物(或单质)挥发性的差异进行快速化学分离,测定该化合物(或单质)在色谱柱表面的摩尔吸附焓、吸附熵等物化常数,与同组较轻元素的化学性质比较,以探索相对论效应对这些元素化学性质的影响^[3-6]。目前该技术已成功用于 Rf^[7-9], Db^[8-10], Sg^[11-12], Bh^[13], Hs^[14] 以及 112^[15] 号元素的化合物(或单质)化学性质的研究。

研究实验条件对气相色谱分离过程的影响对了解整个分离过程十分重要。超重元素及其化合物的很多性质(如密度等)均未知,使得优化气相色谱的分离过程存在诸多困难。采用蒙特卡罗方法模拟易挥发化合物在色谱柱中的微观动力学过程可有效解决上述问题^[8]。

蒙特卡罗方法,又称随机抽样法,它利用随机量进行统计试验,以求得的统计特征值作为待解问题的数值解。蒙特卡罗方法研究的问题大致可分为 2 种类型,一种是问题本身是随机的;另一种是问题本身属于确定性问题,但可以建立它的解与特定随机变量或随机过程的数字特征或分布函数之间的联系,因而也可用随机模拟方法解决。

本工作就易挥发化合物在色谱柱的微观动力学过程进行分析,并对已有的微观动力学模型加以优化。用蒙特卡罗法依据微观动力学模型的计算机程序模拟不同条件下的动力学过程,并对结果进行系列讨论,以了解实验硬件设施、化合物性质以及其他一些因素对色谱柱区域的影响。

1 基本假设

易挥发化合物在色谱柱区域的具体动力学微观过程可简化为:易挥发化合物进入色谱柱,首先沉积到色谱柱表面,释放热量;而后在很小的范围内(迁移位移不变)进行滞留时间为 t 的一系列吸附-解吸过程,从柱表面吸收热量;当吸收的热量足够逃逸到气相后便脱离表面,随载气向前迁移一定位移 η 后又被吸附到色谱柱表面,在很小的范围内进行一系列的吸附-解吸过程,重复以上过程。

模拟中,易挥发化合物在色谱柱的动力学行为主要由化合物平均滞留时间($\bar{t}$)、化合物与柱表面的碰撞频率(V_l)以及化合物迁移的平均距离($\bar{\eta}$) 3 个参数决定。

1.1 滞留时间

已吸附的分子由于热扰动总有脱附的概率,一个分子被吸附的平均时间($\bar{t}$)称为滞留时间^[16]。它与易挥发化合物在指定色谱柱表面的摩尔吸附焓(ΔH_a)、色谱柱表面温度(T)以及被吸附化合物垂直表面的振动时间(τ_0)有关。

易挥发化合物的吸附-解吸是动态平衡过程,根据化学动力学,速度常数 k :

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (1)$$

式中, A 为指前因子, E 为活化能, T 为热力学温度, R 为摩尔气体常数。用于易挥发化合物的解吸附过程,速度常数(k_d)有:

$$k_d = A \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right). \quad (2)$$

E_d 为脱附活化能。对于单分子反应, k_d 的量纲为 $[\text{时间}]^{-1}$, 因此 $1/k_d$ 为平均滞留时间 $\bar{t}$ 。由于易挥发化合物的脱附活化能(E_d)与该化合物在色谱柱给定材料的摩尔吸附焓(ΔH_a)有关系式:

$$E_d \approx -\Delta H_a. \quad (3)$$

将式(3)代入(2)并取倒数,得到:

$$\bar{t} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_d}{RT}\right) \approx \tau_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right). \quad (4)$$

其中 τ_0 为相互作用产生势阱中一次摆动的的时间^[16],与固体表面材料有关。

1.2 与柱表面的碰撞频率

化合物沿色谱柱迁移的平均热速度(C)可由 Maxwell-Boltzmann 分布求得^[16]:

$$C = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_a}}. \quad (5)$$

M_a 为化合物的相对分子质量。对于截面积为 S 、载气流量为 Q 的体系,化合物与色谱柱表面碰撞次数(V)为^[17]:

$$V = \frac{CS}{4Q}. \quad (6)$$

将(5)代入(6)得到化合物与柱表面的碰撞频率(V_l)为:

$$V_l = \frac{CS}{4LQ} = \frac{r}{Q} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_a}}. \quad (7)$$

r 为色谱柱的半径, L 为色谱柱的长度。由 $Q \propto T/p$ 可得 $V_l(p, T) \propto p/\sqrt{T}$, (p 为压强, Pa)^[8]。

1.3 迁移的平均位移

化合物沿色谱柱表面随载气迁移位移 η , 即化合物 2 次吸附于色谱柱表面的相对位移 l 的取值范围很大,其位移的概率密度分布情况示于图

1(a),为便于计算,图 1(a)近似为图 1(b),其概率密度函数为^[17]:

$$\rho(l) = (1-a)\delta(l) + \frac{a}{\bar{\eta}} \exp(-\frac{l}{\bar{\eta}}), a = \frac{1}{V_l \bar{\eta}}. \quad (8)$$

这里 $\delta(l)$ 为狄拉克 δ 函数, $\bar{\eta}$ 为迁移位移的平均值^[2, 8, 17], 其值为:

$$\bar{\eta} = \frac{11Q}{48\pi D}. \quad (9)$$

其中 D 为化合物迁移过程的扩散系数, 有关

系式^[2]:

$$D = 0.01378 \times 10^{-7} T_0^{1.5} \sqrt{\frac{1}{M_g} + \frac{1}{M_a}} \cdot p^{-1} (\sqrt[3]{\frac{d_g}{M_g}} + \sqrt[3]{\frac{d_a}{M_a}})^{-2} \cdot (\frac{T}{T_0})^{1.75}. \quad (10)$$

T_0 为 298.15 K; M_g 为传输气体(载气)的相对分子质量, kg/mol; d_g, d_a 分别为载气及易挥发化合物的密度, kg/m³。由 $Q \propto T/p$ 以及 $D \propto T^{1.75}/p$, 因而 $\bar{\eta} \propto T^{-0.75}$ 。

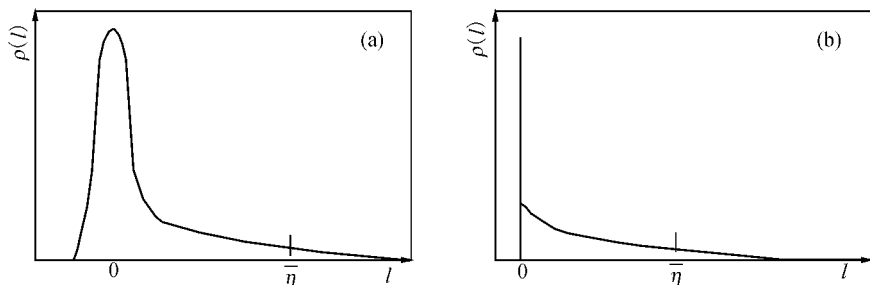


图 1 迁移位移 l 的概率密度分布图^[17]

Fig. 1 Graph of the probability density for displacements l ^[17]

(a)——实际的分布情况(Character of the real distribution), (b)——理论近似(The accepted approximation)

2 计算机程序模拟

在本模型中, 主要对化合物单次滞留时间 t_s 、迁移位移 η 以及单次迁移所需要的时间 t_a 采取随机处理, 模拟化合物在色谱柱中的实际动力学情况; 同时对超重元素的半衰期 $T_{1/2}$ 进行随机计算, 作为整个模拟的判定依据。其中:

化合物单次滞留时间的随机量^[17]:

$$t_i = \bar{t} \lg(\text{rand}). \quad (11)$$

式中 i 表示第 i 次吸附。rand 表示从 0~1 范围的随机量^[8]。迁移位移 η 的随机量可以表示为^[8]:

$$\eta_i = -\bar{\eta} \lg(\text{rand}). \quad (12)$$

i 表示第 i 次迁移。

在实际计算中, 化合物单次迁移的时间 t_a 为化合物两次吸附于色谱柱表面所需的时间, 包括在色谱柱表面一系列的吸附-解吸所需的时间 t_s 以及在气相中迁移的时间 t_g 。模拟中, 化合物单次迁移的微观动力学行为可看作: 长度为 η_m 的迁移(m 为迁移序数)是由个数为 $\eta_m V_i$ 的一系列迁移位移均等的吸附-解吸过程组成。故化合物在吸附态的总滞留时间可表示为:

$$t_s = -V_l t_m \eta_m \lg(\text{rand}). \quad (13)$$

t_g 远小于 t_s , 因而^[8]

$$t_a = t_s + t_g \approx t_s = -V_l t_m \eta_m \lg(\text{rand}). \quad (14)$$

图 2 是计算机模拟的逻辑程序图^[2, 8, 17]。计算时, 据输入超重元素的半衰期生成随机量 t_f ^[8]:

$$t_f = -\frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \lg(\text{rand}). \quad (15)$$

此时总迁移位移 $x=0$, 按式(12)生成随机量 η_i 。累加:

$$x_i = x_{i-1} + \eta_i = \sum_{m=1}^i \eta_m^{[17]}. \quad (16)$$

同时确定是否满足

$$\sum_{m=1}^i t_{am} \geq t_f. \quad (17)$$

(17) 成立则储存 x_i , 模拟下一个分子, 否则继续取 η_{i+1} , 累加后按(17)判断并继续模拟。

模拟结束后, 对热色谱^[2, 17]统计 x_i 的出现次数 n_i 并与总模拟分子数 Z 作比, 得到化合物在 x_i 处的沉积百分比($\frac{n_i}{Z} \times 100\%$), 绘图得到沉积曲线; 对等温色谱^[2, 15]: 得到化合物在 x_i 段的

穿透百分比($\frac{n_i}{Z} \times 100\%$), 绘图得到等温色谱的穿透曲线。

3 计算结果及讨论

根据该模型利用 VB 语言编译了等温色谱以及热色谱模拟的相应程序(图 2), 并进行了大量的计算。下面分别对结果进行讨论。

3.1 热色谱部分

图 3~6 是根据不同实验条件的计算结果(模拟分子的数量均为 20 000 个)。表 1 列出相对应的输入实验条件(图 4, 5, 6 中曲线 3 为对比曲线)以及沉积峰对应的中心位移值。图 3 为不同的摩尔吸附焓 ΔH_a 的计算结果。从图 3 可以看出, 如果化合物的 ΔH_a 值较大, 则该化合物易挥发, 迁移距离较远, 沉积于温度较低区域, 该结论与实际情况相符; 同时对沉积曲线对应的中心位置计算表明: 摩尔吸附焓改变 1 kJ/mol, 沉积温度相应改变 4.5 $^{\circ}\text{C}$ 。

图 4 为不同半衰期条件下的计算结果。从图 4 可以看出, 对于半衰期较短超重元素的化合物, 对应的随机值 t_f 较小, 使化合物在色谱中迁移的次数减少, 因而沉积在离起始端距离较近的区域。一般地, 在实验过程中, 超重元素的半衰期误差为 ± 8 s, 对应的沉积中心温度的误差为 5 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 即相对应的摩尔吸附焓的误差为 1 kJ/mol。由于半衰期为模拟的重要判断条件, 其长短直接影响易挥发化合物的沉积位置。因而半衰期在引起误差的同时也在加剧或者减小其他实验条件对结果的影响, 即较短半衰期导致其他实验条件引起的误差较大。

图 5 是不同载气流量下的计算结果。由于较大的载气流量 Q 对应较大的迁移位移 η , 因而载气流量越大, 沉积的位置就越远。图 5 曲线 9 与曲线 10 的结果表明, 载气流量相差 2.4 L/min 对应的温度误差为 18 $^{\circ}\text{C}$ 。由于摩尔吸附焓改变 1 kJ/mol, 沉积温度相应改变 4.5 $^{\circ}\text{C}$, 因而载气流量变化 2.4 L/min 对应的摩尔吸附焓的误差为 4 kJ/mol。实验中, 载气流量一般为 1.2 L/min, 波动 $\pm 10\%$ 。由此可知载气流量造成的实验误差约为 ± 0.4 kJ/mol。

图 6 结果表明, 不同密度化合物的沉积分布情况不同, 但沉积峰的中心位置区别不大。图 6 中曲线 3 与 11 表明密度变化引起摩尔吸附焓的

误差为 1~2 kJ/mol。因而实验^[8]中可对超重元素化合物密度进行假设。

3.2 等温色谱部分

图 7~10 为等温色谱不同条件的计算结果, 每次模拟的分子数量为 20 000 个(图 7, 9 中曲线 16 为对比曲线)。表 2 给出相应的实验条件。对于等温色谱, 50% 的化合物穿透等温色谱柱对应的温度为 $T_{50\%}$, 它表明在该实验条件下, 化合物穿过色谱所需要的时间为该核素的半衰期。

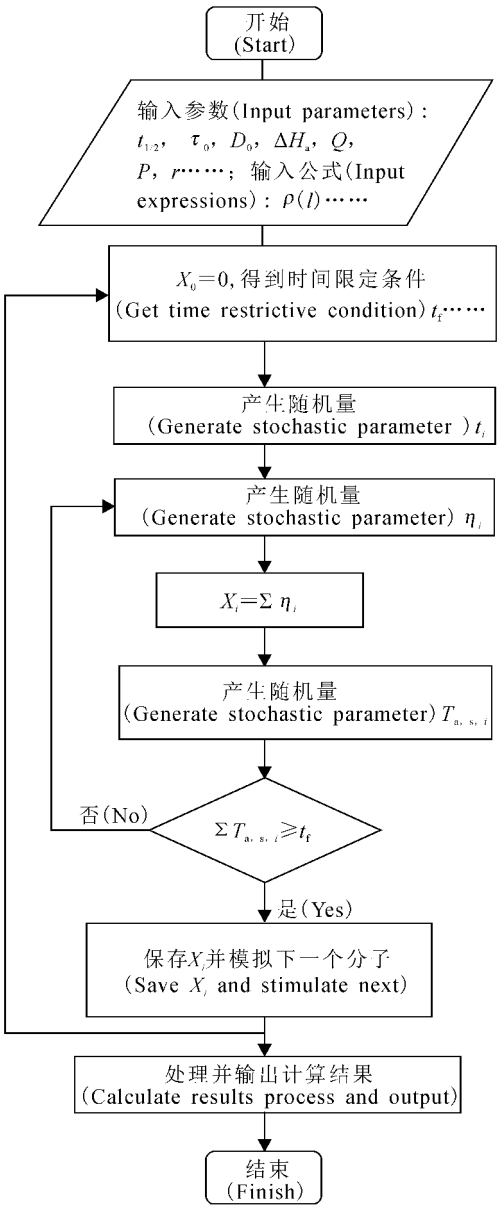


图 2 计算机程序流程图

Fig. 2 Computer program flow chart

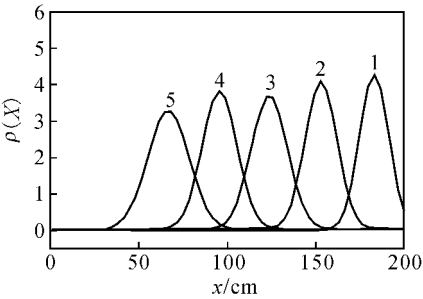


图 3 不同摩尔吸附焓对应的
热色谱沉积曲线

Fig. 3 Adsorption curves of thermochromatography for different values of adsorption enthalpy
 ΔH_a , kJ/mol: 1—— -60 , 2—— -80 ,
3—— -100 , 4—— -120 , 5—— -140

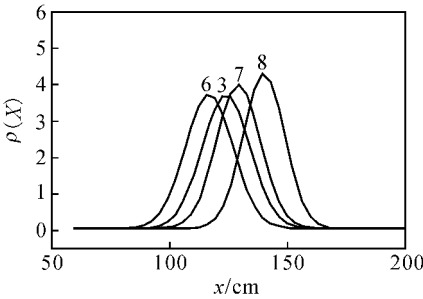


图 4 不同半衰期对应的热色谱沉积曲线

Fig. 4 Thermochromatography of short lived isotopes of an element with different half-lives
 $T_{1/2}$, s: 3—— 40 , 6—— 10 ,
7—— 100 , 8—— $1\ 000$

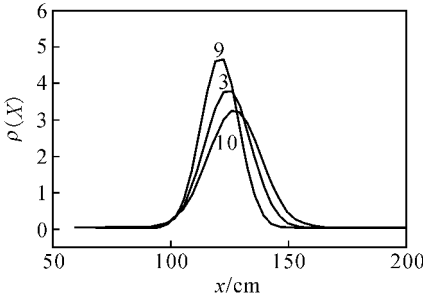


图 5 不同载气流量对应的热色谱沉积曲线

Fig. 5 Adsorption curves of thermochromatography for different values of the flow rate of carrier gas
 Q , L/min: 9—— 1.2 , 3—— 2.4 , 10—— 3.6

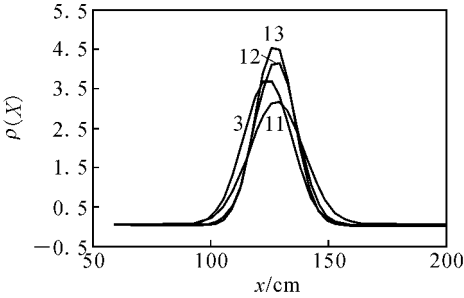


图 6 不同密度对应的热色谱沉积曲线

Fig. 6 Adsorption curves of thermochromatography for different values of density
 ρ , g/cm³: 11—— 1 , 3—— 3 , 12—— 5 , 13—— 10

表 1 热色谱沉积曲线的不同计算参数及相关特征

Table 1 Characteristics of simulated profiles of chromatographic zones for different sets of parameters

图(Figures)	$\Delta H_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$T_{1/2} / \text{s}$	$Q / (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\bar{x} / \text{cm}$
Fig. 3	1	-60	40	2.4	3	182.9
	2	-80				153.0
	3	-100				123.8
	4	-120				95.7
	5	-140				66.8
Fig. 4	6		10			116.6
	7		100			129.0
	8		1 000			139.8
Fig. 5	9			1.2		120.9
	10			3.6		126.9
Fig. 6	11				1	127.9
	12				5	127.7
	13				10	127.2

注(Notes): 未标出的参数同曲线 3(The parameters for profile 3 are implied in empty cages); 模拟中色谱柱的温度分布为 $T(x)=800-3x$; $t_0=10^{-12}$ s; $M=220$ (During the simulate process take the temperature distribution as $T(x)=800-3x$; $t_0=10^{-12}$ s; $M=220$)

图 7 为不同的 ΔH_a 对应的穿透曲线。化合物的 ΔH_a 较高,容易挥发,在较低的温度下穿过色谱柱,1 kJ/mol 对应 $T_{50\%}$ 的变化为 5 $^{\circ}\text{C}$ 。与热色谱的原理类似(图 8),半衰期较短的化合物的 $T_{50\%}$ 较高,而半衰期较长的化合物对应的 $T_{50\%}$ 较低。半衰期本身引起误差的同时也在加剧或者减小其他实验条件对结果的影响,即半衰期短的核素的化合物在半衰期方面造成的误差比长半衰期化合物造成的误差较大。一般半衰期引起的误差在 1 kJ/mol 以内。

同时载气流量 Q 较大的时候(图 9),对应的 $T_{50\%}$ 较低,当 Q 大于 2.4 L/min 以后, $T_{50\%}$ 的变

化相对较小。实验中的载气流量引起的误差为 0.4 kJ/mol 以内。

等温色谱中,化合物的密度对结果的影响不大。从模拟结果可知,在 1~9 g/cm³ 范围内,各曲线几乎完全重合,误差不超过 0.5 kJ/mol。该方法对等温色谱的模拟结果误差也在 3~4 kJ/mol 内。与热色谱类似,当色谱柱的温度较高时,由于化合物的热运动变得剧烈,半衰期、气体流量等实验因素引起的误差将会变大。因而该模型对 $T_{50\%}$ 较高的化合物的模拟结果误差相对稍大,即在较高的温度下,所有的实验条件引起的计算误差均增大。

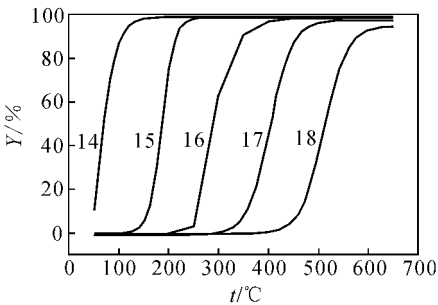


图 7 不同摩尔吸附焓对应的等温色谱穿透曲线

Fig. 7 Penetration curves of isothermal chromatography for different values of adsorption enthalpy
 ΔH_a , kJ/mol: 14——-60, 15——-80, 16——-100, 17——-120, 18——-140

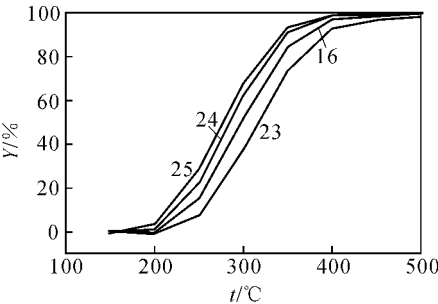


图 9 不同载气流量对应的等温色谱穿透曲线

Fig. 9 Penetration curves of isothermal chromatography for different values of the flow rate of carrier gas
 Q , L/min: 23——1.2, 16——2.4, 24——3.6, 25——4.8

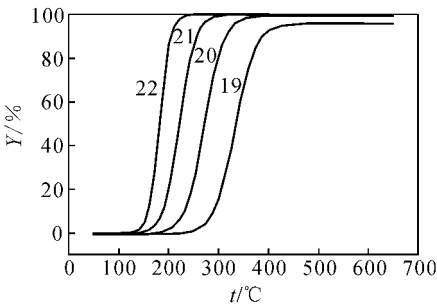


图 8 不同半衰期对应的等温色谱穿透曲线

Fig. 8 Penetration curves of isothermal chromatography for different values of half-lives
 $T_{1/2}$, s: 19——10, 20——100, 21——1 000, 22——10 000

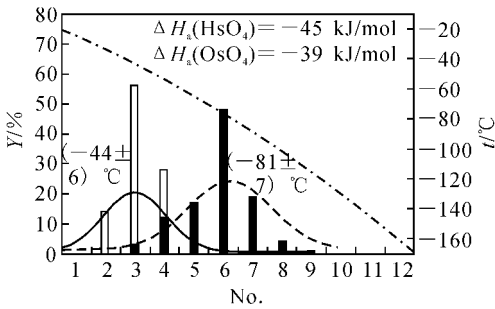


图 10 OsO_4 和 HsO_4 的热色谱实验结果

Fig. 10 Results of OsO_4 and HsO_4 measured in online gas-chromatographic experiments

□, ■——文献[15] (Reference [15]);
---——探测器的温度分布 (Temperature distribution of detector)^[15]; ———, ——— Monte Carlo

表 2 等温色谱穿透曲线的不同计算实验参数及相关特征

Table 2 Characteristics of simulated profiles of isothermal chromatography zones for different sets of parameters

图(Figures)	$\Delta H_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$T_{1/2}/\text{s}$	$Q/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_{50\%}/\text{C}$
Fig. 7	14	-60	40	2.4	82
	15	-80			186
	16	-100			283
	17	-120			408
	18	-140			512
Fig. 8	19		10		181
	20		100		223
	21		1 000		272
	22		10 000		338
Fig. 9	23			1.2	317
	24			3.6	283
	25			4.8	279

注(Notes): 未标出的参数同曲线 16(The parameters for profile 16 are implied in empty cages)

3.3 与实验结果的吻合情况

近几十年,人们用气相色谱对一系列的超重元素进行化学性质的研究。其中利用热色谱对²⁷⁰Hs^[14]和^{269, 270}112^[15]等核素进行研究,利用等温色谱对²⁶¹Rf^[7-9], ²⁶²Db^[8-10], ^{265, 266}Sg^[11-12], ²⁶⁷Bh^[13]等核素进行了研究。图 10 为 Os 和 Hs 的实验结果^[15]与蒙特卡罗模拟的拟合情况,模拟中的温度分布按具体的试验条件。计算得到 HsO₄ 的摩尔吸附焓为 -45 kJ/mol(文献值为 (-47±2) kJ/mol^[15]),而 OsO₄ 的摩尔吸附焓为 -39 kJ/mol(文献值为 (-39±1) kJ/mol^[15]),高温区域,所有的实验条件引起的误差均增大。图 11 所示为²⁶¹RfBr₄ 的实验结果与拟合情况;结果得到²⁶¹RfBr₄ 的摩尔吸附焓为 -87 kJ/mol(文献值为 (-87±7) kJ/mol^[8])。

4 小 结

以上分析结果说明,该模型能够与实验数据很好的吻合(图 10, 11);影响实验精度的主要因素为:超重元素的半衰期、传输气体的平均流量以及化合物的质量密度;化合物的密度对热色谱的影响较大,而对等温色谱的影响较小;该方法对热色谱及等温色谱模拟结果误差均在 3~5 kJ/mol 内;化合物在高温区沉积分布较为分散,沉积峰的半高宽较宽,所有使化合物在较高温度区域沉积的因素均使计算误差变大;在高温区域,所有的实验条件引起的误差均增大。

与以往类似的模型^[17]相比,该模型做了以下改进:

- (1) 测量色谱柱各个点的实际温度值,并进行拟合,使模拟的温度分布与实验条件尽量保持一致;
- (2) 调整色谱柱半径、长度、起始温度等值为变量,以方便指导实验设备的设计;
- (3) 考虑了扩散系数等受温度影响的因素,即在热色谱的不同位置下的扩散系数随温度的改变而改变。

由于化合物在气相中所保持的时间与化合物在固体表面保持的时间相比小很多,因而在模拟过程中虽然考虑了化合物在气相保留时间的影响,但是没有考虑在气相过程中少量化合物的衰变,把这些化合物近似计算为在上次迁移的位置沉积,造成细微误差;在实际实验中,由于色谱柱的截面不同,一般化合物的迁移路径为 Z 型路

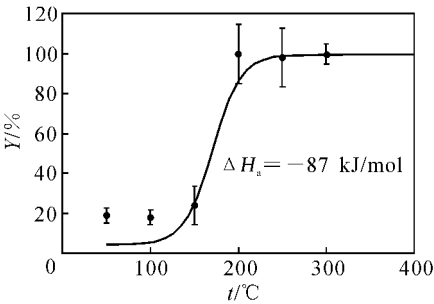


图 11 ²⁶¹RfBr₄ 的等温色谱实验结果

Fig. 11 Results of ²⁶¹RfBr₄ measured in online gas-chromatographic experiments

●——文献[8] (Reference [8]), ——— Monte Carlo

径,但模拟过程中假设化合物在色谱柱的迁移路径为直线,使得计算出来的结果较实际偏大。

从实际应用角度出发,该方法有下列优点和不足之处。

优点:

- (1) 计算时间较短;
- (2) 基本表达了化合物的微观动力学过程;
- (3) 考虑了放射性衰变时间的随机性;
- (4) 较为准确的描述了化合物在载气流中的迁移过程;

(5) 考虑了大部分实验条件对结果的影响,可优化实验条件;

- (6) 能够很好的符合实验数据。

不足之处:

- (1) 未考虑化合物在气相的停留时间;
- (2) 化合物在色谱柱中的迁移行为简化为沿直线的运动。

总之,该模型在一定条件下符合实际现象,为超重元素气相化学过程的蒙特卡罗模拟奠定了一定的基础;同时,利用该模型也可以优化实验条件,为超重元素气相化学实验设备的选取提供有效的参考数据及理论指导。

参考文献:

- [1] Gäggeler H W, Jost D T, Baltensperger U, et al. OLGA, an On-Line Gas Chemistry Apparatus for Applications in Heavy Element Research[J]. Nucl Instrum Meth Phys Reas A, 1991, 309: 201-208.
- [2] Kadkhodayan B, Türlér A, Gregorich K E, et al. The Heavy Element Volatility Instrument (HEVI) [J]. Nucl Instrum Meth Phys Reas A, 1992, 317: 254-261.
- [3] Bögl W, Bächmann K, Büttner K. Fast Separation in the Gaseous Phase of Te and I Recoil Products Produced by Cf-252[J]. Radiochim Acta, 1974, 21: 33-40.
- [4] Hoffman D C. Chemistry of the Heaviest Elements [J]. Radiochim Acta, 1996, 72: 1-6.

- [5] Schädel M. Chemistry of Superheavy Elements[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 365-401.
- [6] Schadel M. Superheavy Element Chemistry at GSI-Status and Perspectives[J]. Europ Phys J D, 2007, 45: 67-74.
- [7] Kacher C D, Gegerich K E, Lee D M, et al. Chemical Studies of Rutherfordium (Element 104) [J]. Radiochim Acta, 1996, 75: 121-133.
- [8] Sylwester R E. Gas Phase Chromatography of Some Group 4, 5, and 6 Halides[D]. Berkeley: University of California, 1998: 20-36.
- [9] Eicher B. Gas Phase Chemistry Experiments With Transactinide Elements[J]. Radiochim Acta, 1996, 72: 7-17.
- [10] Gäggeler H W, Jost D T, Kovacs J, et al. Gas Phase Chromatography Experiments With Bromides of Tantalum and Element 105[J]. Radiochim Acta, 1992, 57: 93-100.
- [11] Türlér A, Brüchle W, Dressler R, et al. First Measurement of a Thermochemical Property of a Seaborgium Compound[J]. Angew Chem Int Ed, 1999, 38: 2 212-2 213.
- [12] Schädel M, Brüchle W, Dressler R, et al. Chemical Properties of Element 106 (Seaborgium) [J]. Nature, 1997, 388: 55-57.
- [13] Eichler R, Brüchle W, Dressler R, et al. Chemical Characterization of Bohrium (Element 107) [J]. Nature, 2000, 407: 63-65.
- [14] Düllmann C, Brüchle W, Dressler R, et al. Chemical Investigation of Hassium (Element 108) [J]. Nature, 2002, 418: 859-862.
- [15] Eicher R, Aksenov N V, Belozerov A V, et al. Chemical Characterization of Element 112[J]. Nature, 2007, 447 (72): 47-49.
- [16] Deboer J H. The Dynamical Character of Adsorption [M]. Oxford: Clarendon Press, 1953: 1-86.
- [17] Zvara I. Simulation of Thermochromatographic Processes by the Monte Carlo Method[J]. Radiochim Acta, 1985, 38: 95-101.