文章编号:0253-9950(2011)02-0065-06

$NbBr_5$及 $NbOBr_3$的在线气相等温色谱研究

林茂盛[1,2],雷富安[1],王 航[3],白 静[1,2],丁华杰[1],
吴晓蕾[1],范芳丽[1],郭俊盛[1],秦 芝[1,*]

1. 中国科学院 近代物理研究所,甘肃 兰州 730000;2. 中国科学院 研究生院,北京 100049;
3. 四川大学 化学学院,四川 成都 610064

摘要:采用在线等温气相色谱装置对 Nb 的短寿命同位素的溴化物和氧溴化物在石英柱中的挥发行为进行了研究。以^{252}Cf 源自发裂变产物中的短寿命核素^{99}Nb($T_{1/2}$=15 s)为研究对象,使用高纯氮气作载气,用溴化钾气溶胶的气喷嘴系统将裂变产物连续快速地传送到色谱装置。通过加入反应气体溴化氢,在 900 ℃的反应区中生成易挥发的化合物。当系统中存在痕量的氧气和水蒸气时,在反应区生成 $NbBr_5$和 $NbOBr_3$的混合物;除尽氧气和水的条件下,只生成单一产物 $NbBr_5$。经过气相色谱分离后,采用活性炭管收集产物并进行在线测量。通过 Monte Carlo 程序对实验结果进行拟合,得到 $NbBr_5$和 $NbOBr_3$在石英表面的摩尔吸附焓分别为(−92±5) kJ/mol 和(−153±5) kJ/mol。

关键词:铌;溴化物;氧溴化物;气相色谱;摩尔吸附焓
中图分类号:O657.71 **文献标志码**:A

On-Line Isothermal Gas Chromatography Experiments With $NbBr_5$ and $NbOBr_3$

LIN Mao-sheng[1,2], LEI Fu-an[1], WANG Hang[3], BAI Jing[1,2], DING Hua-jie[1],
WU Xiao-lei[1], FAN Fang-li[1], GUO Jun-sheng[1], QIN Zhi[1,*]

1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China

Abstract: The retention behaviour of volatile bromide and oxybromide of short-lived isotope of niobium in quartz column was studied using on-line isothermal gas chromatography apparatus. The ^{99}Nb nuclide with a half-life of 15 s was produced by spontaneous fission of californium-252. The fission products were continuously and rapidly transported through the capillary to the isothermal chromatography apparatus using the N_2/KBr gas-jet techniques. Volatile molecules are formed at the reaction zone kept at 900 ℃ by adding HBr as reactive gas. Depending on trace amounts of oxygen and water vapour in the system, two species $NbBr_5$ and $NbOBr_3$ are formed. While without oxygen and water vapour, only $NbBr_5$ is

收稿日期:2010-03-11;**修订日期**:2010-09-13
基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 10575122;11079006;20901080)
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
*通信联系人:秦 芝,E-mail:qinzhi@impcas.ac.cn

formed. After separation, the products were collected by activated charcoal filters and measured synchronously. On the basis of the experimental data and stimulated by the Monte Carlo method, an adsorption enthalpy of (−92±5) kJ/mol for $NbBr_5$ and (−153±5) kJ/mol for $NbOBr_3$ are deduced.

Key words: niobium; bromide; oxybromide; gas chromatography; adsorption enthalpy

最近几年核化学家在超重元素的化学性质实验研究方面取得了突破性的进展[1]。等温色谱(Isothermal chromatograghy, IC)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[2]。它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[2]。在 IC 实验中,挥发性化合物在色谱柱中经历多次吸附-解吸过程后穿出,经 He 喷嘴技术传输到 α 转轮或其它探测系统,从而进行 α 衰变、自发裂变(SF)等放射性的测量,以指认研究的超重元素。IC 技术中色谱区域与放射性测量区域是独立的,它能够根据待研究超重元素的衰变特性,选择不同的测量技术,提高了超重元素指定的准确性,测量环境本底也较低。在 20 世纪 80 年代,IC 技术有了显著的发展并得到广泛应用[3]。

主要的 IC 装置有在线气相热色谱装置 OLGA(on-line gas chromatography apparatus)系列[4]以及超重元素挥发性研究装置 HEVI(the heavy element volatility instrument)等[5]。化学家们利用 OLGA 系列研究了 Rf[6-8]、Db[7-10]、Sg[11]以及 Bh[12]的系列卤化物、氧卤化物或氢氧化物的挥发性,并且与其轻的同组的类似元素 Ha、Ta、W 和 Re 化合物的挥发性进行比较研究,发现它们分别属于第 4、5、6 和 7 组元素,确定了这些超重元素在元素周期表中的位置。

20 世纪 70 年代起,人们开始了对超重元素 Db 化学性质的研究。Zvara 等[13]采用在线热色谱技术,初步研究了 Db 的溴化物。Gäggeler 等[9]采用 HBr 为反应气体,对 Db 的溴化物做了详细的研究。结果表明,与同族的 Nb、Ta 相比,Db 溴化物具有较低的挥发性。同时,$TaBr_5$ 的形成条件比较苛刻,只有将 BBr_3 蒸汽加入到 HBr 中才能形成 Ta 的溴化物,溴化物的挥发性趋势为 Nb≈Ta>Db。这个实验结果与理论计算相矛盾,因为考虑相对论效应的理论计算预测在第 5 族元素溴化物中,溴化物挥发性顺序应为 $DbBr_5 \gg TaBr_5 \approx NbBr_5$[14]。

限于当时的实验条件,由于微量氧气的存在,不可能完全排除 $DbOBr_3$ 的形成。以后试图形成 Db 的纯的溴化物的实验没有成功。由于目前实验上得到的溴化物的挥发性顺序与考虑相对论效应的理论计算结果相矛盾,加上形成纯的溴化物需要严格的试验条件,因此,关于 Db 溴化物的挥发性仍需要进一步的实验研究。

在研究超重元素的化学性质之前,首先需要研究与之同族的较轻元素[15]。这样,不仅可以得到这些元素化学性质的相关热力学数据,以便为将来与超重元素的化学性质研究实验结果进行对比;同时通过研究这些较轻元素的化学性质,也可以为超重元素的化学性质研究的实验准备打下坚实的基础。

为了摸清研究第五族元素溴化物的化学性质的实验条件,研究痕量氧气对实验产物的影响,本工作基于 ^{252}Cf 自发裂变产生的 ^{99}Nb 进行了 Nb 的溴化物的在线气相等温色谱实验研究。

1 实验部分

图 1 为整个实验装置的实验简图。整个实验装置分为 4 个部分[16]:包括质量流量计在内的气喷嘴传输装置;^{252}Cf 自发裂变靶室部分,该靶室由铅块和石蜡屏蔽;等温色谱部分以及收集和探测装置。实验中采用 2 L/min 的高纯氮气(纯度 99.999%)作为传输气体,经过 2 个液氮冷肼,除去气体中的少量氧气和水蒸气,经过 670 ℃的溴化钾微粒产生器,气体载带着 KBr 气溶胶,经过循环水冷却,除去较大的气溶胶颗粒,经过保持在 1 000 ℃的 Ta 丝,以更进一步除去系统中的氧气,后通入装有 0.5 μg ^{252}Cf 的自发裂变源的反冲热化室中。此时自发裂变碎片从 ^{252}Cf 源反冲后,停留在压力约 1.3×10^5 Pa、充满 KBr 气溶胶颗粒的高纯氮气中,继而吸附

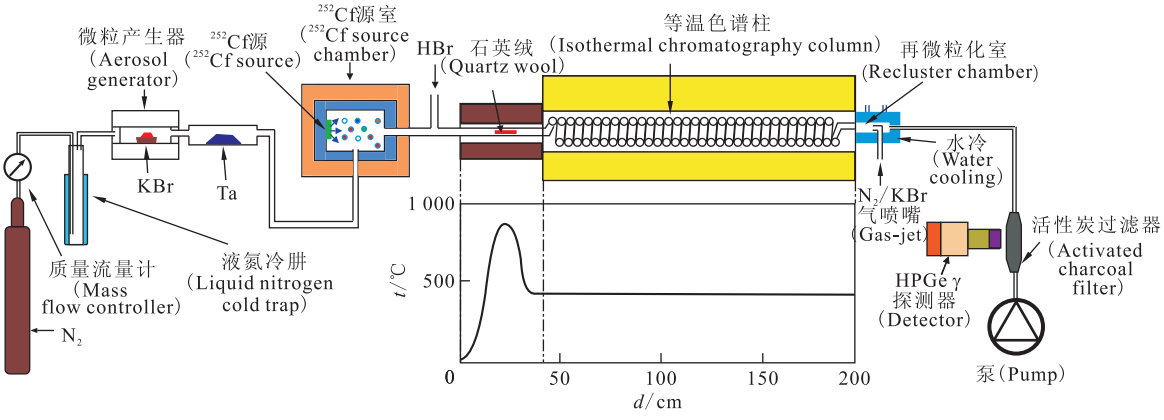

图 1　在线等温色谱装置的示意图

Fig. 1　Schematic diagram of on-line isothermal chromatography apparatus

在 KBr 颗粒表面。根据自发裂变碎片的反冲动能，采用 SRIM 软件计算毛细管出口的位置距放射源的距离为 2.5 cm 时，气喷嘴的传输效率最大。氮气流从毛细管出口将吸附在 KBr 气溶胶表面的自发裂变碎片传输到内径大约为 4 mm 的等温色谱柱的反应区域。反应区域的温度始终保持在 900 ℃，使自发裂变碎片从溴化钾颗粒表面解吸，并与添加的 100 mL/min 的高纯 HBr 气体进行剧烈反应，生成易挥发的化合物。为使化学反应充分，该区域填充大约 0.01 g 的石英绒。在反应区域生成的易挥发化合物随气流进入等温区域后，在石英色谱柱表面进行一系列的吸附-解吸行为。当化合物穿过色谱柱以后，进入了另外一个直径为 3 cm、长为 7 cm 外围采用循环水冷却的热化室，再由另外一套气喷嘴传输技术传输到用于收集的活性炭管装置。该气喷嘴装置的传输气体采用 1 L/min 的 N_2，气溶胶为 KBr。活性炭管放置在 HPGe 探测器的前端，进行在线测量。

由于各个不同化合物在色谱柱表面的摩尔吸附焓不同，容易挥发的化合物将在较低温度穿过等温色谱柱，而难挥发的化合物在色谱柱的滞留时间较长。同时，放射性核素化合物在温度较低时在色谱柱表面滞留的时间较长，在色谱柱内部衰变的核素较多，对应穿过色谱柱的核素较少；而在较高的温度下，化合物在色谱柱表面滞留的时间较短，在色谱柱内部衰变的核素较少，对应穿过色谱柱的核素较多。这样，通过调节色谱柱等温端的温度，测得每一个温度对应的化学分离产额，得到了化合物的等温穿透曲线。本实验中，每一个等温色谱的温度需要在线测定 30 min，为减少其它放射性核素的干扰，采用换一个活性炭管的方式进行收集并测量。

2　计算结果及讨论

2.1　化学分离效果

为了研究在线气相等温色谱的分离效果同时测定 Nb 的溴化物的化学分离效率，在进行在线等温实验的同时，也进行了与之相对应的直接测量实验。所谓直接测量就是采用气喷嘴技术与自发裂变室相连，直接将 ^{252}Cf 自发裂变产物传输到用于收集的活性炭管，放置于 HPGe γ 探测器进行在线测量，得到的 Nb 的产额作为 100%。用在线等温实验得到的 Nb 的产额与直接测量的结果进行比较，得到 Nb 的溴化物对应的化学分离效率。图 2(a)是直接测量结果中在线测量收集产物30 min得到的 γ 能谱，其中有 ^{101}Mo、^{101}Tc、^{104}Tc、^{107}Rh、^{131}Te、^{134}Te、^{134}I、^{138}Cs、^{139}Ba、^{140}Ba、^{141}Ba、^{142}La、^{146}Pr、^{146}Ce、^{147}Pr、^{155}Sm 等自发裂变碎片的特征峰。而图 2(b)则是在相同条件下，经过等温色谱柱的 500 ℃ 化学分离的产物的 γ 能谱。谱中能够看到 ^{99}Nb的 γ 特征峰(97.7 keV，137.7 keV)以及 ^{101}Nb的 γ 特征峰(276.1 keV)，但短寿命核素 ^{111}Rh位于 275.4 keV 的能量位置也存在 γ 特征峰。为避免 ^{111}Rh对实验的影响，实验中采用测定 ^{99}Nb的 γ 特征峰来研究 Nb 溴化物的化学性质。实验结果表明，除了裂变碎片中易挥发的 I、Xe 等单质，其它难挥发的 Ba 等裂变碎片很难看到。这说明了在线等温色谱具有很好的分离效果，可以很好的将 Nb 从 ^{252}Cf 的自发裂变碎片中分离出来。

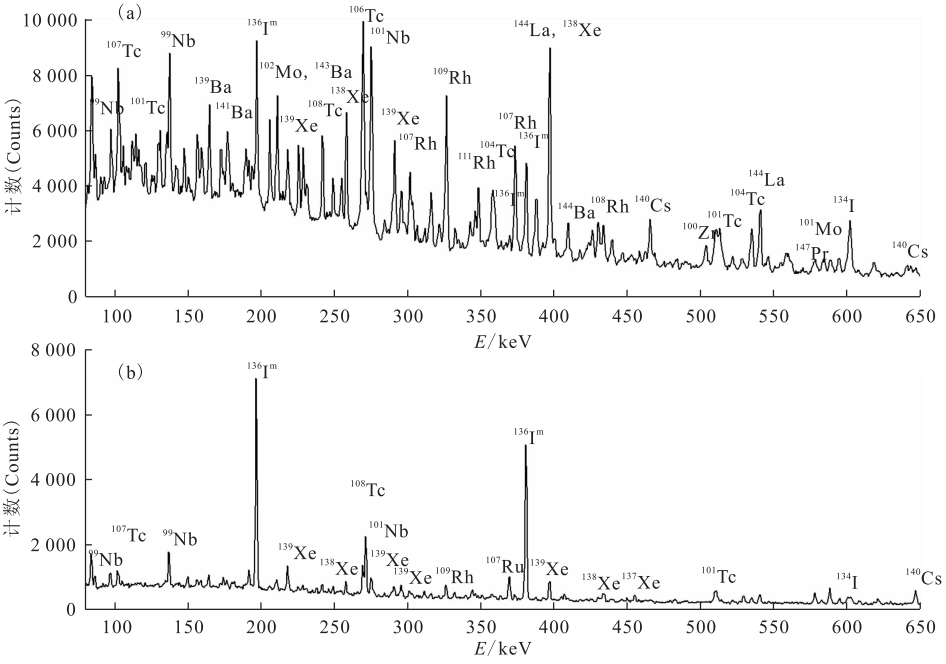

图 2 在线等温色谱的化学分离效果对比图

Fig. 2 Comparison diagram for the chemical separation effect of on-line isothermal chromatography

(a)——直接测量实验的 γ 能谱(γ-spectrum of a direct catch measurement);(b)——自发裂变产物经过化学分离的 γ 能谱,实验中等温端的温度为 500 ℃(γ-spectrum shows volatile species of fission products after a gas chromatographic separation. The temperature of the isothermal section is 500 ℃)

2.2 $NbOBr_3$ 与 $NbBr_5$ 在石英色谱柱表面的摩尔吸附焓

图 3 为 Nb 的在线等温色谱实验结果,实验中系统渗入了少量的氧气。与 Nb 的氯化物的实验研究结果相似[10],由于系统中渗入了少量的氧气,使得在反应区域中,Nb 不仅与 HBr 反应,生成了纯的溴化物 $NbBr_5$,同时,少量的氧气也参加了反应,生成了 $NbOBr_3$,使得系统中产生了两组分。由于 $NbBr_5$ 易挥发,因此在较低的温度穿过等温色谱柱,当等温色谱柱达到 500 ℃左右时,不易挥发的 $NbOBr_3$ 才开始穿过等温色谱柱。

采用蒙特卡罗程序[17]对实验结果进行模拟,结果表明,$NbOBr_3$ 在石英色谱柱的表面吸附焓为(−153±5) kJ/mol。

为了得到 Nb 的纯的溴化物,实验中在微粒产生器的前端添加了 2 个液氮冷肼,同时在热化室的入口处,添加了温度始终保持在 1 000 ℃的 Ta 作为氧剔除器(getter),以进一步除去系统中的氧气。

图 4 为系统中除尽氧气情况下得到的 ^{99}Nb 的在线等温色谱穿透曲线。由于系统中除尽了氧气,因而在反应区域 Nb 只与 HBr 进行反应,生成 Nb 的纯的溴化物 $NbBr_5$。从图 4 可以看出,从 200 ℃开始,Nb 的溴化物有部分穿透曲线,而

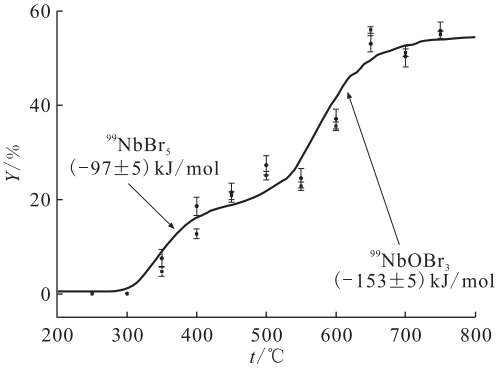

图 3 采用含有痕量 O_2 的 HBr 作为反应气体时在线气相色谱实验测得的 ^{99}Nb 的化学分离效率

Fig. 3 Chemical yields for ^{99}Nb measured in on-line gas-chromatographic experiments in the conditions of HBr containing trace O_2 as reactive gas

曲线表示 Monte Carlo 模拟的吸附焓 ΔH_a(Curves are best fit Monte Carlo simulations with the adsorption enthalpies(ΔH_a) as a fit parameter)

^{99}Nb 实验结果(Experimental results of ^{99}Nb):●——E_γ=97.7 keV,■——E_γ=137.7 keV

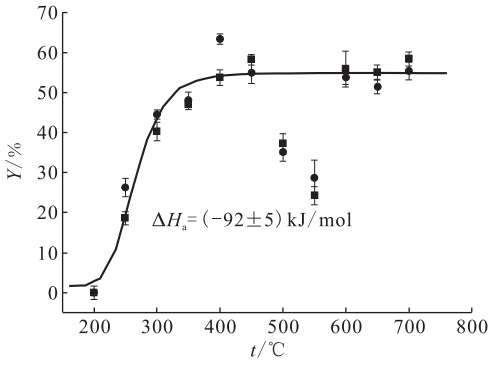

图 4　采用 HBr 作为反应气体时在线气相色谱实验测得的 ^{99}Nb 的化学分离效率

Fig. 4　Chemical yields for ^{99}Nb measured in on-line gas-chromatographic experiments in the conditions of HBr as reactive gas

曲线表示 Monte Carlo 模拟的吸附焓 ΔH_a (Curves are best fit Monte Carlo simulations with the adsorption enthalpies(ΔH_a)as a fit parameter)，^{99}Nb 实验结果(Experimental results of ^{99}Nb)：■——E_γ=97.7 keV，●——E_γ=137.7 keV

到达 400 ℃时达到平台。在 400～600 ℃化学分离效率有所下降。这是因为在此温度条件下，Nb 的溴化物分解成为其它的化合物。

采用蒙特卡罗方法对实验结果进行模拟，得到 Nb 的溴化物的摩尔吸附焓为(－92±5) kJ/mol，化学分离效率为 50%左右，与以前的实验结果相吻合[18]。

化合物在石英色谱柱的表面摩尔吸附焓($\Delta H^{\ominus}_{ads}$)与该化合物的标准升华焓($\Delta H^{\ominus}_{subl}$)有关，对于溴化物或氧溴化物，有如下关系[19]：

$$-\Delta H^{\ominus}_{ads} = (21.5 \pm 5.2) + (0.600 \pm 0.025)\Delta H^{\ominus}_{subl} \quad (1)$$

而化合物的标准升华焓也可以由该化合物在标况下的气态生成焓($\Delta H^{\ominus,*}_{298}$(g))和固态生成焓($\Delta H^{\ominus,*}_{298}$(s))求得[19](式(2))，结果列于表 1。

$$\Delta H^{\ominus,*}_{298}(g) - \Delta H^{\ominus,*}_{298}(s) = \Delta H^{\ominus}_{subl} \quad (2)$$

表 1　$NbBr_5$ 及 $NbOBr_3$ 的理论计算结果

Table 1　Theoretical calculated results of $NbBr_5$ and $NbOBr_3$

化合物 (Compounds)	$\Delta H^{\ominus}_{ads}$	$\Delta H^{\ominus}_{subl}$	$\Delta H^{\ominus,*}_{298}$(g)	$\Delta H^{\ominus,*}_{298}$(s)
$NbBr_5$	－89±15	113	－444[19]	－557[19]
$NbOBr_3$	－125±16	172±30	－575±30[20]	－747[21]

表 1 结果表明，实验上得到的 Nb 的溴化物的摩尔吸附焓(－92±5) kJ/mol，与理论计算值(－89±15) kJ/mol 极为吻合。

3　结　论

(1) 在线等温气相色谱的分离效果很好，除了易挥发的 I 等核素，能将 Nb 很好的从其它的自发裂变碎片中分离出来；

(2) Nb 与 HBr 的反应条件很苛刻，在系统中存在少量氧气的情况下，Nb 与 HBr 和氧气同时反应，生成 $NbOBr_3$ 和 $NbBr_5$，等温穿透曲线为台阶状，其中 $NbOBr_3$ 的摩尔吸附焓为(－153±5) kJ/mol；

(3) 采取措施，除去系统中的痕量氧气后，Nb 与 HBr 反应，生成 $NbBr_5$，得到了 $NbBr_5$ 的等温穿透曲线；$NbBr_5$ 的摩尔吸附焓为(－92±5) kJ/mol。

总之，该实验得到了 Nb 的溴化物以及氧溴化物在石英表面的摩尔吸附焓，为进一步对 Db 的溴化物的在线等温实验研究打下了坚实的基础。

参考文献：

[1] Schädel M. Chemistry of Superheavy Elements[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 365-401.

[2] Schädel M. The Chemistry of Superheavy Elements[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003: 95-289.

[3] Eicher B. Gas Phase Chemistry Experiments With Transactinide Elememts[J]. Radiochim Acta, 1996, 72: 7-17.

[4] Gäggeler H W, Jost D T, Baltensperger U, et al. OLGAⅡ, an On-Line Gas Chemistry Apparatus for Applications in Heavy Elememt Research[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect A, 1991, 309: 201-208.

[5] Kadkhodayan B, Türler A, Gregorich K E, et al. The Heavy Element Volatility Instrument(HEVI)[J]. Nucl Instrum Methods Phy Res, Sect A, 1992, 317: 254-261.

[6] Türler A, Gäggeler H W, Gregorich K E, et al. Gas Phase Chromatography of Halides of Element 104 and 105[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1992, 160: 327-339.

[7] Kadkhodayan B. On-Line Gas Chromatographic Studies of Rutherfordium (Element 104), Hahnium

(Element 105), and Homologs[D]. Berkeley: University of California, 1993.

[8] Sylwester E. Gas Phase Chromatography of Some Group 4, 5, and 6 Halides[D]. Berkeley: University of California, 1998.

[9] Gäggeler H W, Jost D T, Kovacs J, et al. Gas Phase Chromatography Experiments With Bromide of Tantalum and Element 105[J]. Radiochim Acta, 1992, 57: 93-100.

[10] Türler A, Eichler B, Jost D T, et al. On-Line Gas Phase Chromatography With Chlorides of Niobium and Hahnium (Element 105)[J]. Radiochim Acta, 1992, 73: 55-66.

[11] Schüdel M, Brüchle W, Dressler R, et al. Chemical Properties of Element 106 (Seaborgium)[J]. Nature, 1997, 388: 55-57.

[12] Eichler R, Brüchle W, Dressler R, et al. Chemical Characterization of Bohrium (Element 107)[J]. Nature, 2000, 407: 63-65.

[13] Zvara I, Belov V Z, Domanov V P, et al. Chemical Isolation of Neilsbohrium and Ekatantalum in the Form of the Anhydrous Bromide: Ⅱ Experiments With a Spontaneously Fissioning Isotope of Neilsbohrium[J]. Sov Radiochem, 1976, 18: 328.

[14] Peeshina V, Sepp W D, Fricke B, et al. Relativistic Effects in Physics and Chemistry of Element 105. Ⅱ. Electronic Structure and Properties of Group 5 Elements Bromides[J]. J Chem Phys, 1992, 97(2): 1 116-1 122.

[15] Düllmann C E, Eichler B, Eichler R, et al. A Californium-252 Fission Fragment Source as a Generator of Short-Lived Radionuclides[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect A, 2003, 512: 595-605.

[16] Lin M S, Qin Z, Guo J S, et al. IMP Annual Report 2007[R]. Lanzhou: Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, 2007: 55.

[17] 林茂盛,秦 芝,郭俊盛,等.气相色谱过程的蒙特卡罗模拟[J].核化学与放射化学,2009,31(1):28-35.

[18] Ya Naiqi, Jost D T, Baltensperger U, et al. The Saphir Gas-Jet and a First Application to an On-Line Separation of Niobium[J]. Radiochim Acta, 1989, 47: 1-7.

[19] 巴伦Ⅰ.纯物质热化学数据手册[M].程乃良等译.北京:科学出版社,2003.

[20] Giricheva N I, Girichev G V. Mean Bond Dissociation Energies in Molecules and the Enthalpies of Formation of Gaseous Niobium Tetrahalides and Oxytrihalides[J]. Russian J Phys Chem A, 1999, 73: 372-374.

[21] 罗裕基.无机化学丛书第八卷(钒分族)[M].北京:科学出版社,1984:311.