

УДК 621.039.3

UDC 621.039.3

ОСОБЕННОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ИЗОТОПОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

PECULIARITIES OF PHOTOCHEMICAL PROCESSES UNDER SPLITTING OF ISOTOPES IN WATER SOLUTION

Вергун Анатолий Павлович
д.ф.-м.н., профессор

Vergun Anatoly Pavlovich
Dr. Sci. Phys.-Math., professor

Хан Валерий Алексеевич
д.т.н.

Khan Valery Alekseevich
Dr. Sci. Tech.

Мышкин Вячеслав Федорович
д.ф.-м.н., профессор

Myshkin Vyacheslav Fedorovich
Dr. Sci. Phys.-Math., professor

Серебренников Валентин Сергеевич
аспирант

Serebrennikov Valentin Sergeevich
post-graduate student

Власов Алексей Викторович
аспирант

Vlasov Alexey Viktorovich
post-graduate student

Бурдовицын Анатолий Николаевич
аспирант

Burdovitsin Anatoly Nikolaevich
post-graduate student

Томский политехнический университет, Томск, Россия

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Рассматривается фундаментальная задача фотохимического разделения изотопов щелочных металлов в водном растворе. Показано, что коэффициент разделения ограничен такими процессами, как электромиграция и изотопный обмен. Приведено уравнение регрессии для величины коэффициента разделения изотопов.

Fundamental task of photochemical splitting of isotopes of neutralizing metals in water solution is considered. It was shown that the coefficient of splitting is limited by such processes as electrical migration and isotope exchange. Equation of regression for isotope splitting coefficient value was casted.

Ключевые слова: ФОТОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС, РАЗДЕЛЕНИЕ, ИЗОТОП, ВОДНЫЙ РАСТВОР.

Key words: PHOTOCHEMICAL PROCESS, SPLITTING, ISOTOPE, WATER SOLUTION.

Изотопы одного и того же элемента, имеющие незначительные отличия по химическим свойствам, как правило, имеют значительные отличия по физическим свойствам. Например, период полураспада, сечение взаимодействия с элементарными частицами, теплопроводность [1; 2]. Эти отличия обуславливают значительный интерес к изотопной продукции. Сдерживающим фактором широкого использования моноизотопных материалов служит их высокая стоимость, поэтому актуальной является задача разработки более эффективных методов разделения изотопов, при этом важно выполнение как теоретических, так и комплексных экспериментальных исследований. Большие возможности в области производства изо-

топной продукции открывают фундаментальные исследования в области фотохимии [3; 4]. При анализе процессов, вызываемых фотолизом, с точки зрения фракционирования изотопов, представляет интерес использование метода направленного поиска систем с максимальным разделительным эффектом.

Для фотохимического разделения изотопов могут быть использованы водные растворы ацетатов щелочных элементов, находящихся в растворе в слабо диссоциированном виде. В результате фотолиза с помощью ВУФ-излучения образуются газообразные продукты и диссоциируемые в воде на ионы соединения. За счет дополнительного воздействия, например, магнитным полем, можно селективно направлять изотопы в химические реакции, протекающие с образованием диссоциируемых соединений. Затем, ионы, обогащенные по изотопу, могут быть выделены из раствора ацетата с помощью электродиализа. При контакте в растворе исходного соединения и продуктов химических реакций, инициируемых фотолизом, достигаемая степень разделения зависит от коэффициента изотопного разделения в обменном процессе $\alpha_{об}$.

Подвижность иона целевого изотопа определяется временем электромиграции (время контакта изотопа в продуктах фотолиза с исходным соединением). При длительном контакте исходного соединения и продуктов химических реакций, инициируемых фотолизом, коэффициент изотопного разделения может быть ограничен значением коэффициента изотопного разделения при обменных процессах. Суммарный эффект изотопного разделения в рассматриваемой системе определяется также величиной $\alpha_{э,м}$ при электромиграции ионов через ионообменную мембрану. При этом скорость обмена определяет время установления изотопного равновесия между различными соединениями в их смеси.

В связи с этим целесообразно предварительное определение коэффициентов разделения, обусловленных лишь одним из процессов электроми-

грации изотопов через мембраны или их обмена. Также важно знать время установления равновесного изотопного состава в процессе обмена. При малых временах установления изотопного равновесия между различными соединениями проведение фотолитиза с целью выделения изотопов может стать нецелесообразным (время установления равновесного изотопного состава меньше времени, необходимого для извлечения целевого изотопа).

Для определения коэффициента разделения изотопов при электромиграции через катионитовую мембрану МК-40 использовали 2 М растворы гидроксидов щелочных элементов. Для повышения точности определения $\alpha_{э,м}$ процесс электродиализа повторяли с растворами, обогащенными по изотопному составу на предыдущем этапе. Для этого к раствору щелочи из катодного отделения добавляли уксусную кислоту в стехиометрическом соотношении 1 : 1 и получали рабочую смесь для повторного электродиализа.

При априорной оценке коэффициента разделения $\alpha_{обм.}$ обменного процесса необходимо определить значения b -факторов соединений, участвующих в изотопном обмене при проведении фотохимического процесса. Расчет b -факторов можно проводить методами статистической термодинамики. При расчетах такого рода используются, как правило, упрощенные модели и привлекается большой объем информации по спектру колебаний атомов в молекуле.

Для большинства простых систем (например, двухатомные молекулы) b -факторы известны. Трудность проведения теоретических расчетов для более сложных молекул связана с отсутствием полных данных по структурным и энергетическим характеристикам соединений атомов в рассматриваемых условиях.

Нами был использован метод экспериментальной оценки b -фактора для сложного химического соединения, позволяющий в дальнейшем осу-

ществлять направленный выбор систем с максимальным разделительным эффектом, состоящий в следующем. На первом этапе по методу Бигеляйзена определяется величина однократного коэффициента разделения на основании значений f_1 и f_2 , записанных в виде:

$$f_1 = 1 + \sum a_i \Delta U_i,$$

где ΔU_i , – разность приведенных частот колебаний атомов в молекулах, участвующих в процессе изотопного обмена. Величина a_i определяется графически на основании функции Бигеляйзена. В этом случае, при наличии значения одного из b -факторов бинарной смеси, величина второго может быть определена как произведение этой известной величины на значение коэффициента разделения.

Так как величина b -фактора пропорциональна энергии связи атомов в молекулах, то коэффициент разделения изотопов будет наибольшим, если изотопный обмен будет происходить между двумя соединениями изотопного элемента с наибольшей разницей в энергии связи.

В рассматриваемом фотохимическом процессе указанным методом может быть определен b -фактор ацетатов щелочных элементов на основе известных значений b -фактора гидроксида и экспериментально определенного значения α при изотопном обмене.

При экспериментальном исследовании изотопного обмена между ацетатом и гидроксидом щелочных металлов исходные соединения в стехиометрическом соотношении 1 : 1 растворяли в дистиллированной воде объемом 100 мл. Для интенсификации обменного процесса (сокращения времени) раствор облучали ультразвуком. Из разделившегося по изотопному составу смеси извлекали ионы, в первую очередь из гидроксида, с помощью электродиализатора. При этом наблюдали за динамикой во времени электрического тока через электродиализатор. Процесс прекращали до стабилизации величины электрического тока на минимальном уровне.

При исчерпании гидроксида из рабочей камеры электрический ток через электродиализатор обеспечивается ионами металла и ацетат-ионами, появляющимися при спонтанной диссоциации ацетата, взамен удаляемых электрическим током ионов.

Известно, что единичный процесс изотопного обмена имеет малый коэффициент разделения. Поэтому этот процесс повторяли до четырех раз. Каждый раз в выделенный раствор щелочи, обогащенный по изотопу, добавляли уксусную кислоту в стехиометрическом соотношении 1 : 2 и получали раствор для повторного изотопного обмена. Все использованные реактивы имели степень чистоты “чда”.

Использовали два типоразмера электродиализаторов, так как в процессе электродиализа количество раствора уменьшается. Толщины анодной и катодной камер первого электродиализатора составляли 1,5 см, рабочей камеры – 3 см. Катодная камера разделена ионообменной мембраной МК-40, анодная – МА-40. Толщина всех камер второго электродиализатора в пять раз меньше, а объем – в десять раз.

Выражение для коэффициента разделения при электродиализном выделении одного из изотопов из раствора фотохимической ячейки может быть записано в виде уравнения регрессии, учитывающей основные физико-химические процессы:

$$a_{\Sigma} = a_1 \times a_{pn} + a_2 \times a_{\varepsilon, m} + a_3 \times a_{ob} , \quad (1)$$

где коэффициенты разделения: a_{pn} – в фотохимических реакциях, $a_{\varepsilon, m}$ – при электродиализе, a_{ob} – при изотопном обмене; a_{Σ} – результирующее значение коэффициента разделения.

Для практического использования выражения (1) необходимо определить a_1 , a_2 , a_3 – весовые коэффициенты основных процессов в величине суммарного коэффициента разделения. Эти коэффициенты могут быть оценены экспериментальным путем. Например, путем формирования ус-

ловий, при которых в процессе разделения проявляются одновременно лишь два эффекта. Например, $a_{pn} = 0$ при выключении ВУФ-лампы, $a_{эм} \rightarrow 0$ при увеличении массы иона, $a_{об} \rightarrow 0$ при изоляции ионов от раствора (например, за счет гидратной оболочки или в мицелярном растворе). Таким образом, можно написать систему уравнений:

$$a_{12} = a_1 \times a_{pn} + a_2 \times a_{эм} , \quad (2)$$

$$a_{13} = a_1 \times a_{pn} + a_3 \times a_{об} , \quad (3)$$

$$a_{23} = a_2 \times a_{эм} + a_3 \times a_{об} . \quad (4)$$

Коэффициенты разделения изотопов a_{12} , a_{13} , a_{23} также могут быть определены экспериментально. С использованием экспериментально определенных значений a_{12} , a_{13} , a_{23} , a_{pn} , $a_{эм}$, $a_{об}$ весовые коэффициенты a_1 , a_2 , a_3 можно вычислить из системы уравнений (2)–(4).

Величина a_{23} определялась многими авторами. Определение значений a_{12} и a_{13} стало возможным благодаря успехам в изучении клеточных эффектов (например, химические реакции с участием радикалов) и разработке ВУФ источников излучения.

Заключение

При решении фундаментальных задач фотохимического разделения изотопов из водного раствора показано, что суммарный коэффициент разделения может быть ограничен такими процессами, как электромиграция и изотопный обмен между продуктами фотохимических реакций и исходным соединением, не поглотившим квант ВУФ-излучения. Приведено уравнение регрессии для величины степени разделения изотопов, связывающее основные процессы фотохимических реакций и последующего электродиализного извлечения целевого изотопа.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ (грант №06-
<http://ej.kubagro.ru/2007/08/pdf/03.pdf>

08-00350-а).

Литература

1. В.Г.Плеханов, "Изотопические эффекты и эффекты разупорядочения в спектроскопии экситонов большого радиуса", *УФН*, 1997, **167** (6), 577-604.
2. Коган В.С. Изотопические эффекты в структурных свойствах твердых тел // *УФН*. 1962. т.78, вып.4. С.579-615.
3. Серебренников В.С., Бурдовицын А.Н., Егоров А.Н. Разработка оптического метода селективного ионообменного выделения изотопов лития из раствора / Сборник трудов конференции СТТ-2006. Томск. 2006. –С.251-252.
4. Мышкин В.Ф., Власов В.А., Вергун А.П., Серебренников В.С. и др. Исследование процесса селективной фотодиссоциации ацетата лития для ионообменного выделения изотопов из водного раствора // *Техника и технология*. 2006. №3.- С.80-82.