

УДК 54.027:550.424

Бобков В. М., Долін В. В.*ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»***ОСОБЛИВОСТІ ТРИТІЙ-ПРОТІЄВОГО ФРАКЦІОНУВАННЯ ПРИ УТВОРЕННІ КРИСТАЛОГІДРАТІВ**

Досліджено фракціонування ізоотопів водню при утворенні кристалогідратів неорганічних солей. Показано, що ступінь фракціонування тритію з водних розчинів різних кристалогідратів значно вищий, ніж із дистильованої води. Виявлено, що ступінь фракціонування істотно залежить від температури випаровування і при низькій температурі він значно більший.

Вступ

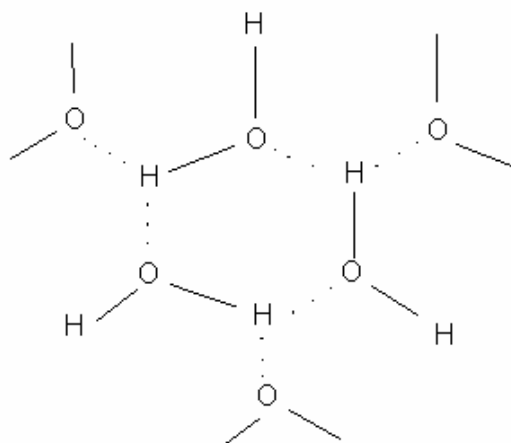
Явище фракціонування ізоотопів водню при випаровуванні протій-дейтерієвої або протій-третієвої води відомо давно. Пов'язано це з тим, що в ряду ізоотопів водню $H < D < T$, з ростом їх атомної маси, спостерігається збільшення міцності їх ковалентного зв'язку з будь-яким елементом (табл. 1).

Таблиця 1. Енергія розриву зв'язків за участю ізоотопів водню

	Енергія розриву зв'язку, ΔH_{298} [1]		Константа рівноваги, $\Delta_r H^\circ(0)$ [2]
Зв'язок	Кдж/моль	Зв'язки	Кдж/моль
H-H	432.1	$H_2=H+H$	432.068
D-D	439.6	$D_2=D+D$	439.614
T-T	442.9	$T_2=T+T$	442.958
H-D	-	$HD=H+D$	435.510
H-T	-	$HT=H+T$	436.780
D-T	-	$DT=D+T$	441.097
$\cdot O-H$	427.8	$\cdot OH=O+H$	423.72
$\cdot O-D$	434.7	$\cdot OD=O+D$	429.75
$\cdot O-T$	-	$\cdot OT=O+T$	432.32
HO-H	498.7	$H_2O=O+2H$	917.764
DO-D	506.7	$D_2O=O+2D$	932.647
TO-T	-	$T_2O=O+2T$	939.11
HO-OH	214.2	$HDO=O+H+D$	924.96
DO-OD	215.9	$HTO=O+H+T$	928.05
TO-OT	-	$DTO=O+D+T$	935.77
H_3C-CH_3	369	$HF=H+F$	566.56
D_3C-CD_3	384	$DF=D+F$	573.25
C-H	339	$TF=T+F$	576.15
C-D	344		
HC-H	430		
DC-D	442		
H_2C-H	458		
D_2C-D	459		
H_3C-H	435		
D_3C-D	449		

Крім того, в цьому ж ряду відбувається збільшення міцності міжмолекулярних зв'язків за участю зазначених ізотопів. У процесі фракціонування суміші тритієвої та протієвої води міжмолекулярні зв'язки відіграють головну роль, оскільки розриву ковалентних зв'язків за участю атома водню не відбувається. Енергія розриву більшості міжмолекулярних зв'язків, зазвичай, невелика і лише у випадку водневих зв'язків ця енергія значно зростає ($10-40 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$). Саме внаслідок того, що різні ізотопи водню утворюють різні за міцністю водневі зв'язки, стійкість яких зростає в ряду $\text{H} < \text{D} < \text{T}$, спостерігаються такі ефекти, як збільшення температури кипіння відповідної води $\text{H}_2\text{O} < \text{D}_2\text{O} < \text{T}_2\text{O}$ або фракціонування її складу в процесі випаровування їх ізотопної суміші.

Відомо, що водневі зв'язки можуть утворювати всього три елементи, міцність яких зростає в ряду $\text{N} < \text{O} < \text{F}$ (енергія зв'язку у фтористоводневій кислоті $(\text{F}-\text{H}-\text{F})^-$ сягає 155 кДж/моль). Щодо чистої води, то в утворенні водневих зв'язків, крім, природно, ізотопів водню, приймають участь тільки атоми кисню (енергія розриву двох молекул легкої води становить $21,5 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$). Три пласкі молекули води, за рахунок утворення водневих зв'язків, формують первинні комірки – 6-членні цикли, які потім конденсуються між собою, знову ж таки внаслідок утворення нових водневих зв'язків, у високополімерну сотову структуру. Кількість молекул води, які беруть участь в утворенні такого асоціату, може перевищувати 100:

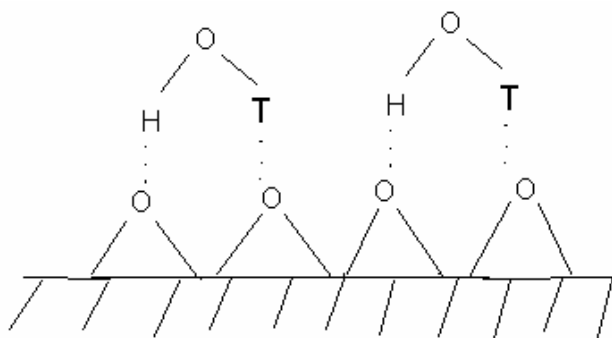


Невелика різниця в енергіях утворення відповідних водневих зв'язків $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{O}-\text{D} \cdots \text{O}$ та $\text{O}-\text{T} \cdots \text{O}$ обумовлює явище фракціонування при випаровуванні суміші цих вод.

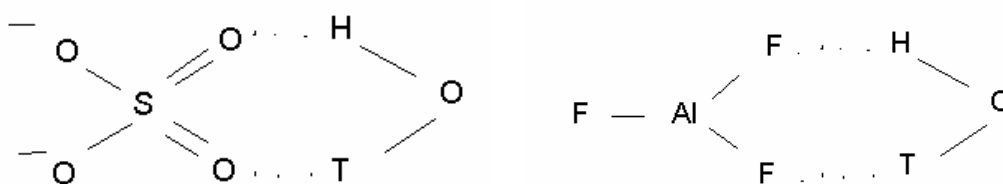
Очевидно, що додавання різноманітних речовин до ізотопної суміші води, особливо тих, що містять у своєму складі атоми азоту, кисню або фтору, має, в тій чи іншій мірі, впливати на ступінь такого фракціонування. Саме вивчення такого впливу було поставлено за мету даної роботи.

Об'єкти та методи досліджень

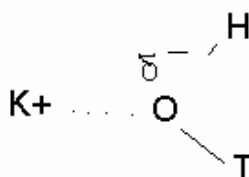
Найбільш перспективними речовинами являються неорганічні солі та оксиди, які є об'єктами даного дослідження. В оксидах активними елементами є атоми кисню і тому, чим більш вільним є доступ атомів водню до них, тим активнішим буде цей матеріал. Цеоліт, як відомо, ефективно зв'язує велику кількість води за рахунок своєї розвинутої зовнішньої та внутрішньої (міжшарової) поверхні. Тому він є одним з найбільш перспективних об'єктів для вивчення:



Неорганічні солі взаємодіють з молекулами води за двома напрямками. По-перше, за рахунок атомів кисню та фтору в аніоні вони утворюють водневі зв'язки з ізотопами водню молекули води:



У цьому випадку фракціонування має бути найбільш вираженим, оскільки ізотопи водню беруть пряму участь у взаємодії. По-друге, катіони солей притягують нуклеофільні атоми кисню води і разом з ним ізотопи водню:



Хоча ця взаємодія є такою ж сильною, як і утворення водневих зв'язків, проте ізотопи водню беруть участь у ній опосередковано, через атоми кисню, що, природно, знижує ізотопний ефект.

Кількісно оцінити вплив неорганічних солей та оксидів можна на прикладі відомих ефективних водопоглинаючих агентів, таких як: CaCl_2 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , AlF_3 , цеоліт, де можна розділити катіонні та аніонні ефекти.

Методика експерименту полягала в наступному. Відповідні солі та цеоліт (синтетичний, гранульований CaA), просували до безводного стану за допомогою газового пальника. Окремо готували розчин тритієвої води, вихідною активністю $5000 \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$. До наважки відповідної сухої солі (100-150 г) додавали розраховану кількість розчину тритієвої води до утворення стехіометричної кількості кристалогідрату. Суміш нагрівали до кипіння і охолоджували до кімнатної температури. Отриманий таким чином кристалогідрат розділяли на дві частини. Першу частину переносили в пристрій для перегонки і, нагріваючи її до кипіння, послідовно відбирали чотири (рівні за кількістю) фракції води, в яких вимірювали активність тритію (гаряча перегонка). Другу частину кристалогідрату (для холодного випаровування) переносили в скляну ємність 1 л, всередині якої розміщували склянку з 50 г прожареного хлористого кальцію. Літрову ємність щільно закривали чашкою Петрі і витримували в термостаті при $40\text{--}80^\circ\text{C}$ (в залежності від речовини, яка вивчалася, та послідовності відбирання фракцій). Шляхом зважування визначали момент, коли хлористий кальцій поглинув приблизно четверту частину від теоретичної кількості води

в кристалогідраті. Тоді його замінювали новою сухою порцією, а з вологого хлористого кальцію відганяли воду за допомогою перегонки на газовому пальнику. Таким чином, послідовно збирали також чотири фракції тритієвої води.

Приготування лічильної форми для визначення кількості тритію проводили наступним чином. У спеціальну поліетиленову віалу, ємністю 20 мл, примішували 8 г проби досліджуваної води та додавали 12 г сцинтиляційної рідини OPTIPHASE HiSafe 3 виробництва фірми “Perkin-Elmer”. Суміш ретельно перемішували і проводили вимірювання за допомогою ультранизькофонового рідинно-сцинтиляційного α - β -спектрометра Quantulus 1220-003 виробництва Фінляндії.

Результати та їх обговорення

Результати проведених досліджень наведено на рис. 1 та в табл. 2.

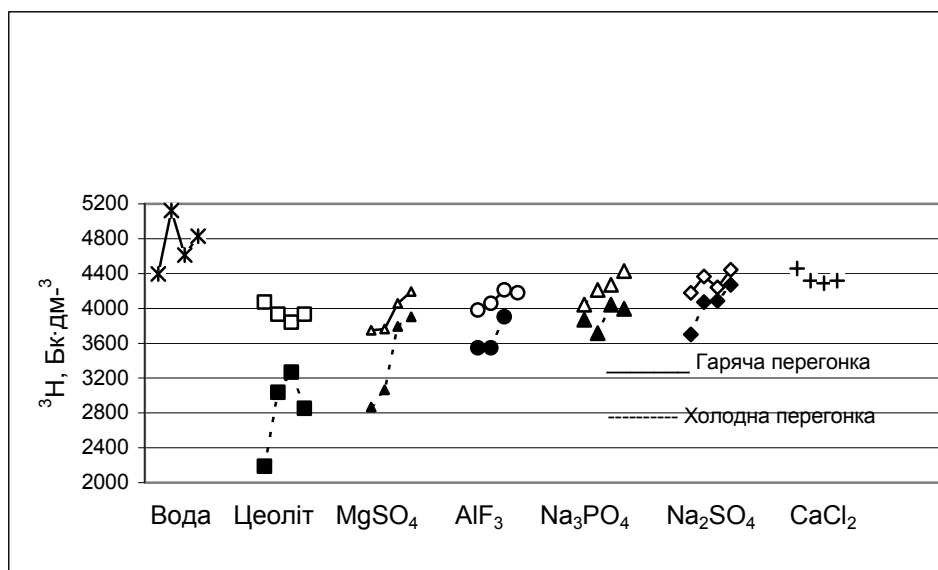


Рис. 1. Активність фракцій води в залежності від типу сорбенту та способу випаровування.

По осі абсцис позначено типи використаних сорбентів, крім першої колонки (вода, до якої не вносили сорбент). Чотири маркери, зліва направо, позначають чотири фракції відібраної води (з першої по четверту). Верхня лінія з 4 маркерів відповідає способу гарячої перегонки, а нижня – відповідно холодному випаровуванню.

Як видно з графіків на рисунку 1, введення сорбенту істотно знижує активність тритієвої води при її фракціонуванні. Особливо сильно це проявляється для цеоліту та сульфату магнію. При цьому процес фракціонування часто відбувається нелінійно, чи навіть у зворотному напрямі (цеоліт та хлористий кальцій), коли активність четвертої фракції нижча за активність першої.

Вихідною величиною у цих дослідженнях є концентрація тритію у вихідній воді (C_v), з якої готували всі кристалогідрати. Вміст тритію в ній є максимальним і становить $C_v = 4906$ Бк·дм⁻³. Як відомо, при звичайній перегонці тритієвої води, спочатку (1 фракція) переважно випаровується легка вода, яка має нижчу температуру кипіння (100,00°C), в кінці (4 фракція) – збагачена тритієм (101,55°C для T₂O) [3]. У нашому експерименті, навіть без застосування дефлегматора, видно, що дійсно активність 1 фракції явно нижча за вихідну і становить 4396 Бк·дм⁻³, проте активність останньої 4 фракції істотно зростає (4829 Бк·дм⁻³) майже до вихідної (табл. 2).

Таблиця 2. Розподіл концентрації тритію по фракціях води, в залежності від типу сорбенту та умов випаровування.

Фракція	Концентрація тритію у фракції води, Бк×дм ⁻³						
	Сорбент						
	Чиста вода без сорбенту	Цеоліт	CaCl ₂	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₃ PO ₄	AlF ₃
Гаряча перегонка							
До фракціонування	4906	4087					
C ₁	4396	4072	4458	3747	4179	4041	3979
C ₂	5122	3933	4319	3763	4365	4211	4056
C ₃	4612	3840	4288	4056	4242	4272	4211
C ₄	4829	3933	4319	4195	4442	4427	4180
В середньому (C_{сер.})	4740	3945	4346	3940	4307	4238	4107
Ступінь фракціонування (СФ), %	9.8	-3.41	-3.12	11.96	6.29	9.55	5.05
Середній ступінь (СС), %	3.4	19.6	11.4	19.7	12.2	13.6	16.3
Найвищий ступінь (НС), %	10.4	21.7	12.6	23.6	14.8	17.6	18.9
Холодне випаровування							
C ₁		2186		2866	3701	3871	3546
C ₂		3036		3067	4072	3717	3546
C ₃		3268		3793	4087	4041	3902
C ₄		2851		3902	4272	3994	
В середньому (C_{сер.})		2835		3407	4033	3906	3665
Ступінь фракціонування (СФ), %		30.42		36.15	15.43	3.18	10.04
Середній ступінь (СС), %		42.2		30.6	17.8	20.4	25.3
Найвищий ступінь (НС), %		55.4		41.6	24.6	24.2	27.7

Для порівняння всіх результатів пропонується три критерії.

Перший – ступінь фракціонування (СФ) характеризується як відношення різниці концентрацій тритію між 4-ою (C₄) та 1-ою (C₁) фракціями до концентрації тритію у 1-ій фракції (C₁), виражене у відсотках: $CF = \frac{C_4 - C_1}{C_1} \times 100$.

Другий – середній ступінь фракціонування (СС) характеризується як відсоткове відношення різниці концентрацій тритію між вихідною водою (C_в) та середньою концентрацією тритію для всіх чотирьох фракцій (C_{сер.}) до концентрації тритію у вихідній воді (C_в): $CS = \frac{C_v - C_{сер.}}{C_v} \times 100$.

Третій – найвищий ступінь фракціонування (НС) характеризується як відсоткове відношення різниці концентрацій тритію між вихідною водою (C_в) та найнижчою

концентрацією тритію серед всіх 4 фракцій (C_n) до концентрації тритію у вихідній воді (C_v):

$$HC = \frac{C_v - C_n}{C_v} \times 100$$

В силу різних обставин, кращий результат (тобто фракція, яка містить найнижчу концентрацію тритію), може відрізнятись від теоретично очікуваного для 1 фракції і тому він винесений окремо, як максимальне пікове досягнення в конкретному досліді.

Порівнюючи між собою отримані результати, видно, що холодне випаровування за всіма показниками майже у 1,5 – 2 рази виявилось більш ефективним, ніж гаряча перегонка (рис. 2).

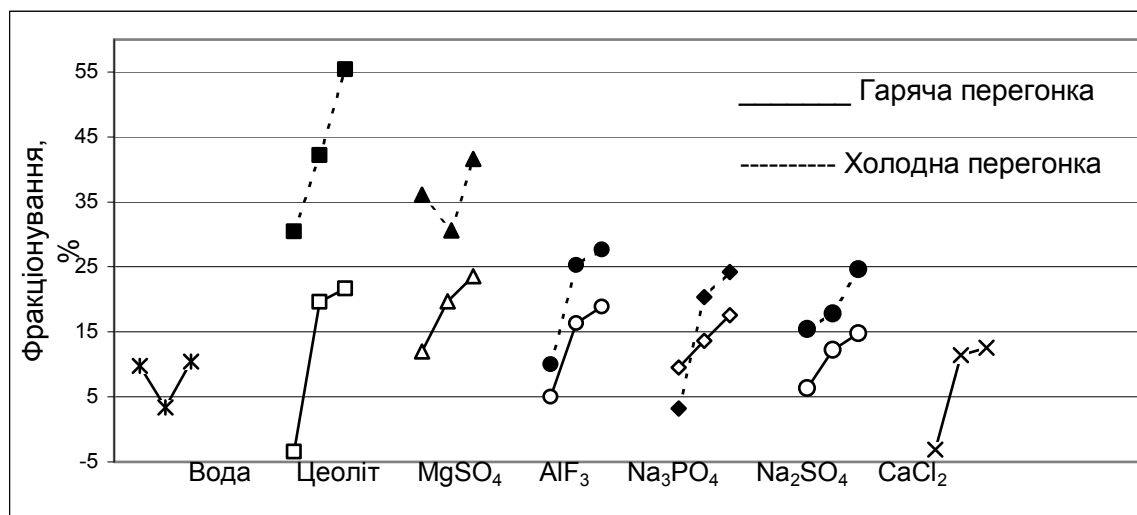


Рис. 2. Порівняння ефективності фракціонування за трьома критеріями.

По осі абсцис позначено типи використаних сорбентів, крім першої колонки «вода», де сорбент не вводився. Три маркери, зліва направо, позначають три відповідних критерії фракціонування (СФ, СС та НС). Верхня лінія з 3 маркерів відповідає способу холодного випаровування, а нижня – відповідно способу гарячої перегонки.

Як видно з графіків (рис. 2), відносні величини фракціонування для холодного випаровування виявилися істотно більшими за такі для гарячої перегонки. Єдиним винятком з цього ряду є фосфат натрію, де ступінь фракціонування (СФ) при гарячій перегонці вищий за такий при холодному випаровуванні.

Очевидно, що при більш низькій температурі різниця в летючості молекул легкої та надважкої води проявляється краще, що зумовлює їх кращий розподіл. Ймовірно також, що з подальшим зниженням температури випаровування і надалі буде зростати ефективність фракціонування, хоча цей процес буде розтягуватись у часі. Для практичних промислових цілей це має велику перевагу. На атомних електростанціях, які виробляють велику кількість помірного тепла, можливо шляхом циклічного холодного фракціонування відділяти основну кількість легкої води з промислових тритієвих відходів і, таким чином, істотно спростити їхню подальшу переробку.

У дослідях з гарячою перегонкою найбільш ефективним сорбентом виявився сульфат магнію. Його СС становить 19,7 %, а НС – відповідно 23,6 %. Дещо нижчі результати показав цеоліт (рис. 3).

Цікаво зазначити, що цеоліт та хлористий кальцій мають від'ємні значення ступеню фракціонування (СФ). Це відбувається за рахунок аномального розподілу тритію по фракціях. Для зазначених сорбентів концентрація тритію в першій фракції є максимальною і, таким чином, вона перевищує концентрацію тритію в четвертій фракції.

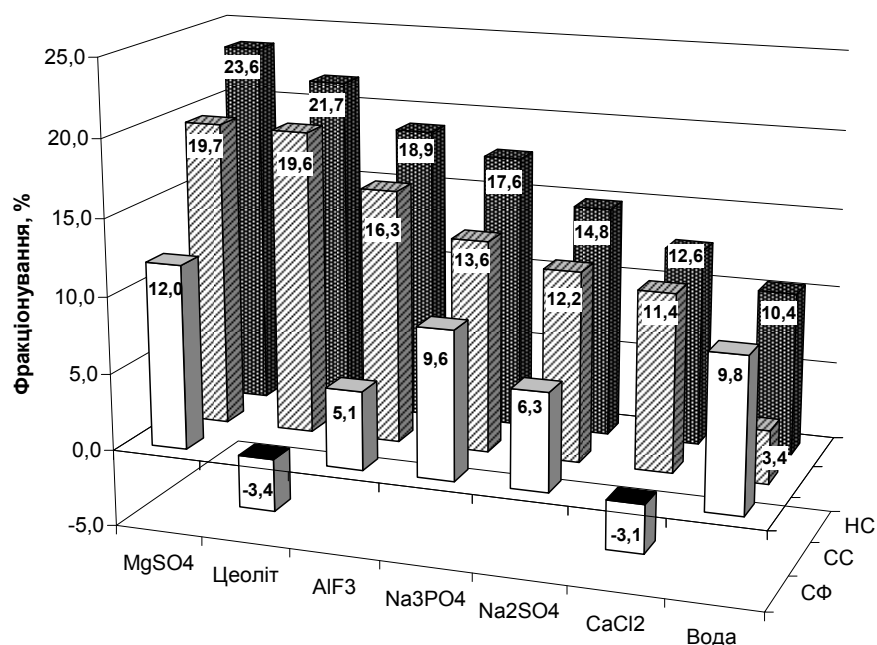


Рис. 3. Ступінь фракціонування тритію при «гарячому» випаровуванні: побудовано за даними табл. 2.

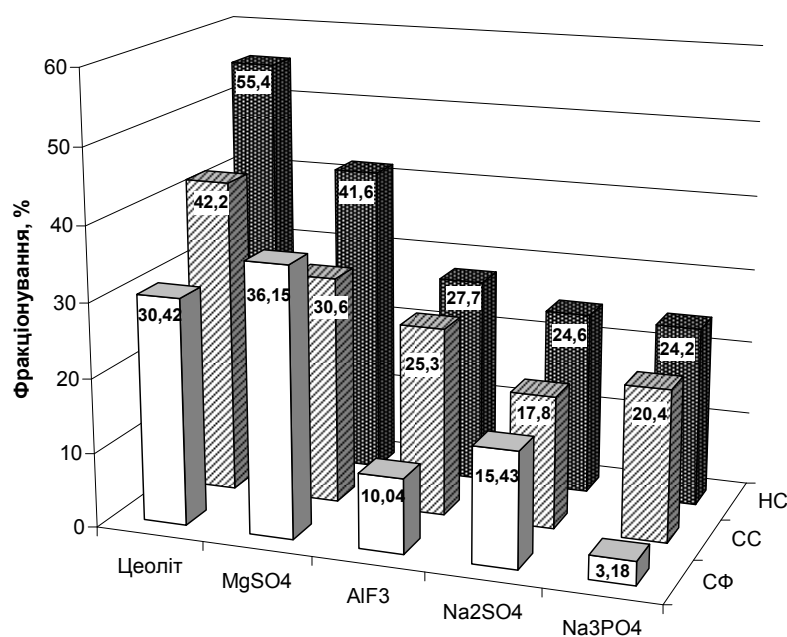


Рис. 4. Ступінь фракціонування тритію при холодному випаровуванні: побудовано за даними табл. 2.

За умов холодного випаровування найкращі результати виявилися для цеоліту, який здатен зв'язувати більше половини тритію, що містився у вихідному розчині (рис. 4). Сульфат магнію також показує добрі результати, але нижчі за цеоліт. Цікаво зазначити, що на третій позиції у вищенаведених рядах часто стоїть фторид алюмінію. Ця сполука, на відміну від інших досліджених солей, малорозчинна у воді (0,5 г на 100 г води при 25°C) і утворює лише моногідрат [4]. Досить висока здатність цього сорбенту до фракціонування ізотопів водню ймовірно пов'язана з властивостями фтору, який утворює найбільш міцні водневі зв'язки. Вірогідно, що інші водорозчинні фториди лужних та лужноземельних катіонів можуть показати набагато кращі результати.

З отриманих даних видно, що природа катіону металу відіграє більш важливу роль, ніж природа аніону. Так, сульфат та фосфат натрію показали середні та близькі результати, в той час, як сульфат магнію виявився набагато ефективнішим.

Висновки

- У процесі утворення кристалогідратів на основі безводних неорганічних солей відбувається істотне фракціонування ізотопів водню. Ступінь тритій-протієвого фракціонування з розчину надважкої води сягає 50 %.
- Зниження температури процесу, тобто перехід від перегонки до низькотемпературного випаровування, значно посилює ефект фракціонування ізотопів водню.
- Солі двовалентних катіонів ефективніше впливають на ступінь розділення тритію і протію при утворенні кристалогідратів, ніж солі одновалентних катіонів.

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: 2-е изд. / Под ред. В.А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. /Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. – 3-е изд., перераб. и расширен. – Т. I. Кн. 1. – М.: Наука, 1978. – 496 с.
3. Долін В.В., Пушкар'юв О.В., Шраменко І.Ф. та ін. Тритій у біосфері / За ред. Е.В. Соботівча, В.В. Доліна. – К.: Наук. думка, 2012. – 224 с.
4. Справочник химика. Том 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / Под ред. Б.Н. Никольского. – Л.: Химия 1964. – 1167 с.

Бобков В.Н., Долін В.В. ОСОБЕННОСТИ ТРИТИЙ-ПРОТИЕВОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

Исследовано фракционирование изотопов водорода при образовании кристаллогидратов неорганических солей. Показано, что степень фракционирования трития из водных растворов различных кристаллогидратов значительно выше, чем из дистиллированной воды. Выявлено, что степень фракционирования существенно зависит от температуры испарения и при низкой температуре она значительно выше.

Bobkov V.M., Dolin V.V. PECULIARITIES OF TRITIUM-PROTIUM FRACTIONATING UNDER FORMATION OF CRYSTALLINE HYDRATE

The fractionating of Hydrogen isotopes in the process of inorganic crystalline hydrate formation has been studied. The degree of Tritium fractionating from water solution of different crystalline hydrates is considerably higher than from distilled water. The temperature of evaporation is substantially influencing on fractionating degree, which increase under low temperature.