

**Таблица.** Интенсивность линий масс-спектра серосодержащих соединений  $I$ , о. е., содержание изотопов, %

Показатель $m/z$	$^{32}\text{SF}_6$ ( $^{34}\text{SF}_6$ )				$^{32}\text{SOF}_2$ ( $^{34}\text{SOF}_2$ )	
	70(72)	89(91)	108(110)	127(129)	67(69)	86(88)
$I_{^{32}\text{S}}$	5,95	21,4	6,48	100	52,7	15,8
$I_{^{34}\text{S}}$	0,238	1,02	0,282	4,6	4,5	1,23
Содержание изотопа с $^{34}\text{S}$	3,9	4,5	4,2	4,4	7,9	7,2

линий масс-спектра осколочных ионов гексафторида серы ( $(\text{SF}_3)^+$ ,  $(\text{SF}_4)^+$ ,  $(\text{SF}_3)^+$  и  $(\text{SF}_2)^+$ , содержащих изотопы  $^{32}\text{S}$  и  $^{34}\text{S}$ , а также дифторида-оксида серы  $(\text{SOF}_2)^+$  и его осколочного иона  $(\text{SOF})^+$ , содержащих изотопы  $^{32}\text{S}$  и  $^{34}\text{S}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшунов Н.М., Гуденко С.В. О возможности разделения изотопов за счет неравновесного колебательного обмена в после-разрядной зоне // Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул: Сб. докл. 8-ой Всеросс. научн. конф. – М.: ЦНИИатоминформ, 2003. – С. 133–136.
2. Туманов Ю.Н. Низкотемпературная плазма и высокочастотные электромагнитные поля в процессах получения материалов для ядерной энергетики. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 279 с.
3. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме. – Новосибирск: Наука, 2006. – 226 с.
4. Власов В.А., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Сосновский С.А., Ежов В.В., Гузеева Т.И. Экспериментальное исследование и

### Заключение

Показано, что при конверсии гексафторида серы в плазме импульсного электронного пучка реализуется изотопический эффект. Содержание  $^{34}\text{S}$  в продуктах реакции превышает исходное значение в 1,8 раза, что значительно выше погрешности измерения. Термодинамическое моделирование конверсии гексафторида серы удовлетворительно описывает состав конечных продуктов разложения  $\text{SF}_6$  в плазме импульсного электронного пучка.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НАЦ ТПУ за помощь в измерении и анализе масс-спектров исследованных соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 06-08-00147.

математическое моделирование восстановления фторидных соединений импульсным электронным пучком // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 5. – С. 89–93.

5. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И., Карпузов С.Б., Кондратьев Н.А., Гончаров Д.В. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 3. – С. 130–134.
6. Трусов Б.Г. Программный комплекс TERRA для расчёта плазмохимических процессов // Матер. 3 Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. – Плес, 2002. – С. 217–218.

Поступила 07.12.2006 г.

УДК 621.039.337

## СЕЛЕКЦИЯ ИЗОТОПОВ МАГНИЯ ПРИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

О.С. Андриенко\*, Н.Б. Егоров, И.И. Жерин, Д.В. Индык, Е.А. Цепенко, А.С. Дьяченко

\*Институт оптики атмосферы СО РАН  
Томский политехнический университет  
E-mail: ego@phtd.tpu.ru

Исследовано изменение изотопного состава Mg при зонной перекристаллизации  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что обогащение по легкому изотопу  $^{24}\text{Mg}$  происходит на том конце кристалла, к которому движется зона перекристаллизации. Изотопы  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{26}\text{Mg}$  концентрируются в начальной зоне кристаллизации. При воздействии на зону расплава постоянного магнитного поля или постоянного электрического тока коэффициент разделения увеличивается. Проведено сравнение полученных данных с данными по разделению изотопов магния другими физико-химическими методами.

### Введение

Зонная перекристаллизация, часто называемая зонной плавкой, применяется для глубокой очистки веществ и получения их в монокристаллическом виде. Так как зонной перекристаллизацией можно разделять вещества с очень близкими свойствами, а изотопы с низким содержанием можно с известной долей приближения рассматривать как своеобразную

разную примесь к основному изотопу, то существует возможность изменения соотношения стабильных изотопов в солях и металлах под влиянием зонной перекристаллизации [1].

В качестве основного объекта исследования был выбран гексагидрат хлорида магния ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Такой выбор обусловлен тремя факторами. Во-первых,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  плавится при низ-

кой температуре (116,7 °С), что значительно упрощает аппаратное оформление процесса; во-вторых, расплавление  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в условиях эксперимента происходит полностью без присутствия донной фазы; в-третьих, магний имеет три изотопа  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  и  $^{26}\text{Mg}$  в соотношении 78,60, 10,11 и 11,29 % [2], при этом  $^{24}\text{Mg}$  можно рассматривать как основной изотоп, а изотопы  $^{25}\text{Mg}$  и  $^{26}\text{Mg}$  как примесь к основному изотопу.

Целью работы являлось исследование разделения изотопов магния в процессе зонной перекристаллизации  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и выявление факторов, интенсифицирующих этот процесс.

#### Методика выполнения экспериментов

Исследования проводили на образцах  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации «ч.д.а.» длиной 100 мм и диаметром 3 мм. Образцы готовились следующим образом. Кристаллогидрат хлорида магния  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  нагревали до полного расплавления и наполняли им стеклянную трубку, после чего трубку запаивали с обеих сторон.

При исследовании влияния постоянного тока на изменение изотопного состава  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в процессе зонной перекристаллизации концы образцов соединяли платиновыми электрическими контактами с источником постоянного тока ТЕС-42 (НТР 15.10). На электроды подавалось напряжение, равное 50 В, вызывающее в электрической цепи постоянный ток силой 1,3 мА. Плотность электрического тока составляла 0,65 А/см<sup>2</sup>. Движение расплавленной зоны вдоль образца осуществлялось перемещением образца через неподвижные нагреватели.

Опыты проводили на установке, имеющей пять зон нагрева и охлаждения. В качестве нагревательных элементов использовалась нихромовая проволока. Температура зоны расплава поддерживалась в диапазоне 120±1 °С, что обеспечивало расплавление участка соли по высоте слитка на 3...4 мм. Охлаждение расплава было естественно-воздушным. Температура зоны охлаждения составляла 20±2 °С.

При исследовании влияния магнитного поля на изменение изотопного состава  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в процессе зонной перекристаллизации использовали постоянные магниты с напряженностью магнитного поля 0,3 Тл. Напряженность магнитного поля измеряли при помощи датчика Холла.

После опыта стеклянную трубку обрезали с концов по 10 мм, образцы  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  вынимали и направляли на анализ. Предварительные исследования показали, что при зонной перекристаллизации на границах образца  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  происходит изменение изотопного состава только по магнию, поэтому во всех экспериментах определялся изотопный состав магния. Анализ выполнялся методом масс-спектрометрии на изотопном масс-спектрометре МХ-1301Т.

#### Результаты и их обсуждение

В результате проведенных экспериментов было установлено, что изотопы  $^{25}\text{Mg}$  и  $^{26}\text{Mg}$  концентрируются в начальной зоне кристаллизации, а изотоп  $^{24}\text{Mg}$  перемещается вместе с зоной расплава и концентрируется в конечной зоне кристаллизации. Данное наблюдение можно объяснить тем, что изотоп  $^{24}\text{Mg}$  обладает большей диффузионной подвижностью и соответственно способен перемещаться в большей степени, чем изотопы  $^{25}\text{Mg}$  и  $^{26}\text{Mg}$ .

Экспериментально были получены образцы при различном количестве ступеней кристаллизации и с разной скоростью перемещения зоны расплава. На рис. 1 показано изменение соотношения изотопов  $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$  ( $^{25}\text{Mg}$ ) в начальной зоне перекристаллизации в образцах с разным количеством ступеней.

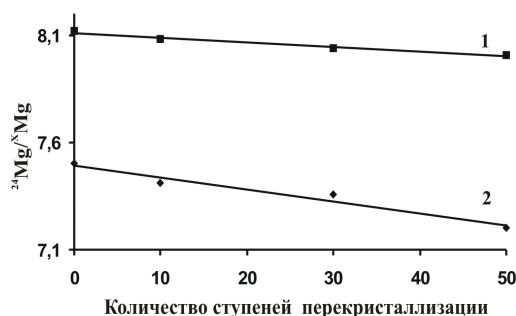


Рис. 1. Изменение соотношения изотопов  $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$  ( $^{25}\text{Mg}$ ) в образцах с разным количеством ступеней зонной перекристаллизации в начальной зоне: 1)  $^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$ ; 2)  $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$

На рис. 2 показано изменение изотопа  $^{24}\text{Mg}$  в начальной зоне перекристаллизации при различной скорости перемещения зоны расплава. Из экспериментальных данных следует, что с увеличением числа ступеней перекристаллизации и с уменьшением скорости движения слитка степень разделения изотопов магния увеличивается.

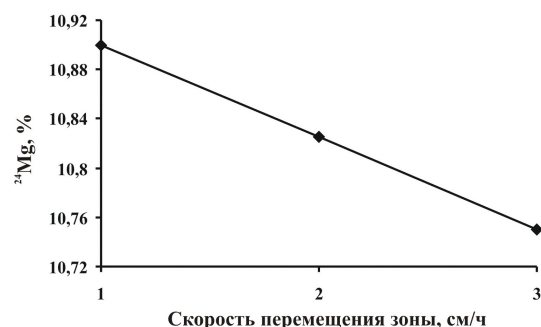


Рис. 2. Изменение содержания изотопа  $^{24}\text{Mg}$  в начальной зоне кристаллизации при разной скорости перемещения зоны после 30 ступеней кристаллизации

На рис. 3 показано изменение изотопного состава магния по длине слитка  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  после 30-и ступеней зонной перекристаллизации со скоростью перемещения зоны расплава 3 см/ч. Известно [3], что в случае зонной плавки примеси концентрируются на участке, составляющем при-

мерно  $\frac{1}{3}$  от длины слитка при небольших количествах ступеней перекристаллизации. В данном случае как обогащение по  $^{24}\text{Mg}$ , так и обеднение по  $^{26}\text{Mg}$  не локализованы вблизи концов образца  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а занимают области протяженностью примерно  $\frac{2}{3}$  его длины. Это указывает, что поведение изотопов и примесей при зонной перекристаллизации различно [3]. Так как в качестве объекта исследования используется соединение, содержащее в своем составе воду, то такое различие в поведении изотопов и примесей может быть связано с тем, что на процесс распределения изотопов магния при перекристаллизации накладывается процесс ионной сольватации (гидратации), которая может сдерживать диффузию ионов и препятствовать разделению изотопов.

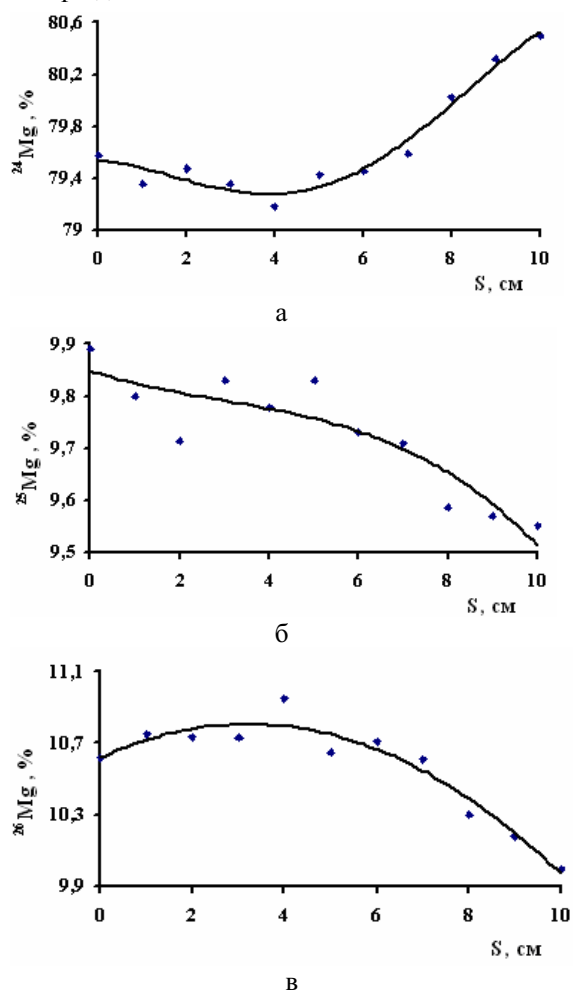


Рис. 3. Изменение изотопного состава магния по длине слитка S: а)  $^{24}\text{Mg}$ ; б)  $^{25}\text{Mg}$ ; в)  $^{26}\text{Mg}$

Как известно [4], сольватация ионов в растворе определяется характером и соотношением всех видов взаимодействий в растворе — ион-ионных, ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий. Для ионных систем сольватационные вклады оцениваются в результате рассмотрения следующих процессов: 1) образования полости в растворителе (вклад взаимодействий, зависящих от размера

иона); 2) перехода в полость незаряженной частицы, изоэлектронной по отношению к иону; 3) перераспределения электронной плотности между ионом и молекулами растворителя (вклад от других взаимодействий, зависящих от заряда иона).

По-видимому, наибольшим вкладом в сдерживание диффузии ионов магния оказывает их взаимодействие с молекулами воды, т. е. химическая составляющая гидратации. Это связано с тем, что молекула  $\text{H}_2\text{O}$  является электродонором и осуществляет донорно-акцепторное взаимодействие с ионами магния преимущественно по механизму катион — растворитель. При незначительном содержании молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (как видно из химической формулы в кристаллогидрате хлорида магния присутствует шесть молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ) все они или их большая часть будет координироваться к иону магния. Поскольку радиус образующейся частицы превышает радиус иона, то диффузия частиц уменьшится, что будет сказываться на эффективности разделения изотопов.

В работе проведено исследование разделения изотопов магния методом зонной перекристаллизации с воздействием на зону расплава постоянного магнитного поля или постоянного электрического тока. Результаты экспериментов представлены в табл. 1. Образцы для анализа отбирались из начальной зоны кристаллизации после 30-ти ступеней, скорость перемещения зоны расплава при проведении экспериментов всегда была одинаковой и составляла 3 см/ч.

Таблица 1. Изменение изотопного состава  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в процессе зонной перекристаллизации с воздействием на зону расплава постоянного магнитного поля или постоянного электрического тока, %

Условия эксперимента	Изотоп			
	$^{24}\text{Mg}$	$^{25}\text{Mg}$	$^{26}\text{Mg}$	
Исходный состав	79,58±0,03	9,8±0,02	10,62±0,02	
Зонная перекристаллизация	79,35±0,04	9,87±0,04	10,75±0,04	
Зонная перекристаллизация + магнитное поле (0,3 Тл)	79,26±0,04	9,83±0,04	10,89±0,03	
Зонная перекристаллизация + постоянный ток (0,65 А/см <sup>2</sup> ) (стрелкой указано направление движения зоны)	-→+	79,2±0,02	9,63±0,05	11,19±0,03
	+→-	79,31±0,05	9,84±0,03	10,82±0,05

Как видно из данных таблицы коэффициенты разделения увеличиваются как при воздействии постоянного магнитного поля, так и при воздействии постоянного электрического тока. Наибольшее влияние на разделение изотопов магния оказывает постоянный электрический ток, проходящий во время кристаллизации через слиток. Увеличение обогащения по изотопу  $^{24}\text{Mg}$  наблюдается при направлении движения зоны расплава от отрицательного электрода к положительному. При смене полярности тока происходит незначительное увеличение эффекта разделения изотопов.

Следует также отметить, что в присутствии постоянного электрического тока наблюдается боль-

шее перемещение изотопа  $^{25}\text{Mg}$  с зоной расплава, чем при обычной зонной перекристаллизации.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Согласно [3], для определения эффективного коэффициента распределения можно использовать выражение Бартона, Прима и Сликтера:

$$K = \frac{1}{1 + \left[ \left( \frac{1}{K_0} \right) - 1 \right] e^{-f\delta/D}},$$

где  $K_0$  – равновесный коэффициент распределения,  $f$  – скорость роста кристаллов,  $\delta$  – толщина диффузного слоя перед фронтом кристаллизации,  $D$  – коэффициент диффузии.

Из уравнения следует, что отличие эффективного коэффициента распределения  $K$  от равновесного коэффициента распределения  $K_0$  будет тем сильнее, чем больше коэффициент диффузии  $D$  и меньше толщина диффузного слоя  $\delta$  перед фронтом кристаллизации. Известно [3], что на эффективность зонной очистки значительно влияет процесс перемешивания. Принимая во внимание, что толщина диффузного слоя  $\delta$  зависит от интенсивности перемешивания (при слабом перемешивании расплава  $\delta \sim 10^{-1}$  см, при энергичном перемешивании  $\delta \sim 10^{-3}$  см), то влияние магнитного поля и постоянного тока на изменение изотопного состава  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в условиях зонной перекристаллизации может быть связано с более интенсивным перемешиванием расплава перед фронтом кристаллизации.

Кроме этого, в случае комбинированного действия зонной перекристаллизации и тока на увеличение коэффициента разделения может оказывать влияние и электроперенос [5]. Перемещаться с зоной расплава в первую очередь будут легкие изотопы из-за их сравнительно высокой диффузионной

подвижности. Это позволяет сделать вывод о том, что уменьшение концентрации  $^{25}\text{Mg}$  в начальной зоне кристаллизации при наложении постоянного тока связано с явлением электропереноса.

В табл. 2 приведены коэффициенты разделения изотопов магния  $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$ , полученные с использованием различных физико-химических методов, и коэффициент разделения, полученный в данной работе.

**Таблица 2.** Коэффициенты разделения  $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$  полученные с использованием различных физико-химических методов

Метод разделения	Коэффициент разделения
Амальгамный [6]	1,022
Вакуумная перегонка [7]	1,034
Экстракция краун-эфирами [8]	1,0017
Ионообменный [9]	1,00016
Зонная перекристаллизация	1,0039

### Выводы

При зонной перекристаллизации  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  легкий изотоп  $^{24}\text{Mg}$  перемещается с зоной расплава. С увеличением числа ступеней перекристаллизации и с уменьшением скорости перемещения зоны расплава эффект разделения изотопов магния увеличивается. Обогащенные области занимают примерно  $\frac{2}{3}$  исходного материала, т. е. эффект имеет объемный характер. Коэффициент разделения  $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$  при зонной перекристаллизации равен 1,0039.

При воздействии на зону расплава постоянного магнитного поля (0,3 Тл) или постоянного электрического тока (0,65 А/см<sup>2</sup>) коэффициент обогащения для  $^{26}\text{Mg}$  увеличивается в первом случае в  $\sim 2$  раза, во втором в  $\sim 4$  раза. Наибольшая величина обогащения по изотопу  $^{24}\text{Mg}$  наблюдается при направлении движения зоны расплава от отрицательного электрода к положительному.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Херингтон Е. Зонная плавка органических веществ. – М.: Мир, 1965. – 260 с.
- Бродский А.И. Химия изотопов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 595 с.
- Пфанн В. Зонная плавка. – М.: Мир, 1970. – 366 с.
- Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. Ионная сольватация. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
- Фикс В.Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках (электроперенос). – М.: Наука, 1969. – 296 с.
- Кравченко А.В., Рылов В.С. Разделение изотопов магния в системе амальгама магния – водный раствор  $\text{MgCl}_2$  // Журнал физической химии. – 1963. – Т. 37. – № 4. – С. 910–912.
- Пугачев Ю.И., Рылов В.С. Разделение изотопов магния при вакуумной перегонке // Журнал физической химии. – 1963. – Т. 37. – № 3. – С. 691–693.
- Левкин А.В., Басманов В.В., Демин С.В., Цивадзе А.Ю. Разделение изотопов магния при экстракции краун-эфирами // Журнал физической химии. – 1990. – Т. 64. – № 5. – С. 1376–1377.
- Aaltonen J. Separation of alkaline earth metal isotopes by ion exchange. P. I. Studies on magnesium and calcium // Suomen kem. – 1971. – V. 44. – № 1. – P. 1–3.

Поступила 07.12.2006 г.