

02;04;07

Получение изотопа ^{204}Hg фотохимическим методом

© Ю.В. Вязовецкий

Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия
e-mail: viazov@imp.kiae.ru

(Поступило в Редакцию 9 августа 2011 г.)

В Национальном исследовательском центре „Курчатовский институт“ создана экспериментальная установка и развиваются технологии, использующиеся для выделения высокообогащенных изотопов ртути фотохимическим методом. В основе процесса лежит реакция окисления селективно возбужденных атомов ртути в присутствии бутадиена-1.3. Наряду с изотопами ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{202}Hg с концентрациями от 90 до 99% впервые был получен изотоп ^{204}Hg с концентрацией 98%.

Введение

Интерес к проблеме разделения изотопов ртути обусловлен потребностями в этих изотопах, находящих применение в науке, технике и медицине. Изотопы ртути используются в различных физических исследованиях, где может быть замечен эффект от различия в массах ядер, для измерения ядерно-физических констант, исследованных энергетических уровней ядер. Радиоактивные изотопы ртути применяются в качестве источников γ - и β -излучений для изучения механизмов химических и биологических процессов по методу меченых атомов.

В 1983 г. американские ученые предложили использовать ртуть, обогащенную изотопом ^{196}Hg до 2–4%, в люминесцентных источниках света, что позволяет увеличить их светоотдачу на несколько процентов [1,2]. Однако широкомасштабная реализация этого предложения в настоящее время невозможна из-за трудностей в решении экономических и технологических проблем. Практически вся номенклатура изотопов ртути используется в ядерно-физических исследованиях, в спектроскопии, в метрологии для создания реперов оптической частоты [3–5].

В последние годы значительно возросло потребление изотопов ^{202}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg и ^{198}Hg сравнительно невысокого (80–90%) обогащения для мониторинга экологического состояния целых регионов США и Канады [6]. Потребности изотопически обогащенной ртути для этих целей исчислялись десятками граммов [7].

Одним из перспективных направлений применения изотопов ^{196}Hg и ^{204}Hg является их использование в газоанализаторах ртути, основанных на эффекте Зеемана [8,9]. В измерительной аппаратуре, предназначенной для измерения плотности ртутного пара в атмосфере, сравниваются интенсивности компонент расщепленной в магнитном поле линии излучения изотопа ^{204}Hg или изотопа ^{196}Hg . Одним из этих изотопов наполняются высокочастотные безэлектродные ртутные лампы, которые используются в этих приборах в качестве источника света.

Развитие фотохимического метода получения изотопов ртути

Впервые изотопы ртути были получены с помощью электромагнитного метода. Однако процесс разделения был связан со значительными затратами и трудоемкостью, что сделало изотопы ртути, полученные на электромагнитных сепараторах, одними из самых дорогих.

Успешное использование в России центробежной технологии для получения целого ряда стабильных изотопов позволило начать эксперименты по получению с помощью этого метода и изотопов ртути. Однако в этих в целом успешных экспериментах были выявлены существенные трудности, связанные с высокой агрессивностью газообразного соединения ртути, используемого в качестве рабочего газа, к материалам центрифуг, а также его высокой токсичностью. По этим причинам работы по совершенствованию центробежного метода получения изотопов ртути еще на стадии создания опытно-промышленной технологии были прекращены.

Поиск более эффективных методов разделения изотопов ртути привел многих исследователей к изучению для этих целей оптических методов, основанных на использовании изотопических сдвигов в спектрах атомов и молекул. Сущность оптических методов разделения изотопов заключается в изотопически селективном оптическом возбуждении атомов или молекул с последующим отделением их химическим или физическим путем. В России был выполнен цикл работ по получению изотопов ртути с помощью фотохимического метода [10–12]. В этих работах было показано, что получение изотопов ртути фотохимическим методом (на примерах получения изотопов ^{196}Hg , ^{202}Hg , ^{200}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg) может быть не только возможным, но и экономически целесообразным. Интерес к фотохимическому методу получения изотопов ртути обусловлен возможностью получения высокообогащенных изотопов (свыше 99%), а также возможностью получения изотопов средних концентраций (80–90%) в значительных количествах.

Схема сверхтонкой структуры резонансной линии ртути 253.7 nm для естественной смеси изотопов пред-

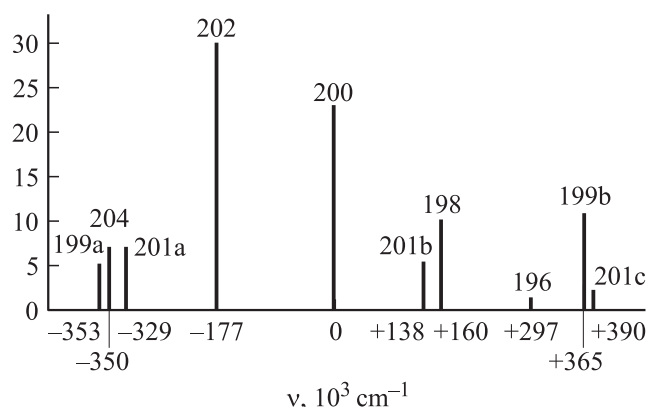


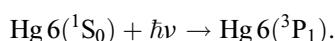
Рис. 1. Схема сверхтонкой и изотопической структур резонансной линии ртути 253.7 nm для естественной смеси изотопов. Положение вертикальных линий на рисунке соответствует относительным положениям частот центров соответствующих компонент линии, а их высота характеризует их относительную интенсивность.

ставлена на рис. 1. Из рисунка видно, что получение изотопов ^{200}Hg , ^{202}Hg является относительно простой задачей. Что же касается изотопов ртути, линии которых в сверхтонкой структуре резонансной линии 253.7 nm взаимно перекрыты, то ранее считалось, что получение их либо невозможно, либо экономически нецелесообразно. Однако автором были предложены схемы получения всех изотопов ртути фотохимическим методом с приемлемыми экономическими показателями [13,14]. Даже частичная реализация этих схем позволяет сделать вывод о том, что фотохимический метод получения изотопов ртути занимает свою заметную нишу в этой области, а именно позволяет получать высокообогащенные изотопы ртути с концентрацией более 99% и получать значительные (десятки грамм) количества изотопов ртути среднего обогащения (80–90%) на лабораторных или опытно-промышленных установках.

Изучая сверхтонкую структуру резонансной линии ртути 253.7 nm, Мрозовский в 1932 г. предложил идею разделения изотопов фотохимическим методом [15]. Суть его предположений сводилась к следующему. Если смесь паров ртути с кислородом облучать светом ртутной лампы, прошедшим через магнитный фильтр с парами ртути, то возбуждаться и вступать в реакцию окисления будут только определенные изотопы.

Спустя три года Цубер экспериментально проверил идею Мрозовского и установил, что увеличение концентрации изотопов ^{200}Hg и ^{202}Hg достигается при облучении смеси ртутного пара и воздуха светом дуговой ртутной лампы, прошедшим через магнитный фильтр [16,17].

В основе фотохимического разделения изотопов ртути лежит следующее. При освещении атомов ртути резонансным излучением с длиной волны 253.7 nm они переходят из основного состояния в возбужденное состояние



В возбужденном состоянии $6(3P_1)$ атомы ртути обладают избытком энергии 4.86 eV и благодаря этому могут вступить в химическую реакцию, вероятность которой с невозбужденными атомами значительно меньше. Если создать условия, при которых возможно избирательное возбуждение атомов одного из изотопов ртути, то продукт реакции будет обогащен этим изотопом. Для избирательного возбуждения нужно, чтобы в спектре поглощения ртути были разрешены изотопические компоненты сверхтонкой структуры, а линии излучения, используемые для возбуждения, должны быть достаточно узкими.

В начале 50-х годов Макдональд и Ганнинг осуществили фотохимическую реакцию окисления ртути [18]. В их установке была предусмотрена прокачка смеси паров ртути с воздухом через реактор, где эта смесь облучалась светом ртутной лампы, содержащей изотоп ^{198}Hg . Поскольку стенки лампы имели температуру 150°C, линии излучения сильно самообращались, в экспериментах была получена ртуть, обогащенная по изотопам ^{201}Hg и ^{204}Hg и обедненная по изотопу ^{198}Hg .

В лаборатории Ганнинга решили более подробно исследовать процесс фотохимического разделения изотопов ртути. Ганнинг пришел к выводу, что отсутствие значительного обогащения в реакциях паров ртути с воздухом и водой связано с образованием в этих системах озона, который окисляет атомы природной ртути. Доказательством этого вывода является также отсутствие обогащения в чистом кислороде. Пертель и Ганнинг в работе [19] предложили использовать в качестве акцептора озона или атомарного кислорода один из ненасыщенных углеводородов $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$ (бутадиен-1.3). Добавление его в небольших количествах к смеси паров ртути с водой позволило увеличить концентрацию ^{202}Hg в обогащенной окиси до 77%.

Параллельно с исследованиями Ганнинга, которые носили скорее фундаментальный характер по изучению механизма передачи энергии в сенсibilизированных ртутью реакциях, в хэнфордских лабораториях велись чисто прикладные работы по исследованию возможности получения высокообогащенного изотопа ^{204}Hg . Этот изотоп ртути было предложено применять в ядерных реакторах в качестве теплоносителя [20–22], поскольку сечение поглощения тепловых нейтронов изотопом ^{204}Hg составляет $0.43 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$.

Для производства изотопа ^{204}Hg была выбрана двухстадийная схема разделения. На первой стадии смесь паров природной ртути, хлористого водорода и бутадиена при давлении смеси 6.6 kPa облучается светом ламп, наполненных ртутью, обогащенной изотопом ^{204}Hg . Парциальное давление паров ртути в рабочей смеси составляло 1.7 Pa (плотность атомов ртути $3.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Каломель при этом должна быть обогащена изотопами ^{199}Hg , ^{201}Hg , ^{204}Hg . На второй стадии эта смесь изотопов должна облучаться светом ламп, содержащих природную ртуть, прошедшим через изотопный фильтр, содержащий изотоп ^{204}Hg . После этого металлическая

ртуть извлекается из каломели. Для извлечения обогащенной ртути каломель растворяли в азотной или соляной кислоте. Металлическую ртуть из раствора высаживали на медную проволоку. Такой процесс извлечения не является технологичным, поскольку автоматизация его весьма затруднена. Эта установка должна была производить 2500 kg/year ртути, обогащенной изотопом ^{204}Hg .

Экспериментальная проверка предлагаемого способа, проведенная на ячейке с тремя лампами, показала, что производительность установки много меньше расчетной, а концентрация ^{204}Hg в полученной на первой стадии каломели менялась от 6.85% (концентрация ^{204}Hg в природной ртути) до максимальной величины 7.02% [23]. Авторы считали, что такое низкое обогащение по ^{204}Hg объясняется доплеровским уширением линии излучения электродных ртутных ламп и что дальнейшие работы по созданию „пилотной“ установки необходимо прекратить. После неудачной попытки получить чистый ^{204}Hg и после своих не увенчавшихся успехом исследований по разделению изотопов ртути в реакции с водой и бутадиеном сотрудники маундской лаборатории [24,25] поставили перед собой задачу выяснить потенциальные возможности фотохимического метода с точки зрения его промышленной реализации. Их интересовала только скорость образования окиси ртути в реакции с водой и бутадиеном. Поэтому безэлектродная лампа, питаемая от сверхвысокочастотного (СВЧ)-генератора мощностью 50 W, была наполнена природной ртутью. Максимальная скорость образования окиси ртути с природным изотопным составом составила 75 mg/h на одной ячейке. Авторы сделали вывод, что к изучению возможности промышленной реализации данного метода можно будет вернуться только после того, как будут созданы мощные лазеры с необходимой длиной волны.

В НИЦ „Курчатовский институт“ были созданы установка и технологии, которые используются для выделения высокообогащенных изотопов ртути фотохимическим методом [10–12,26,27]. Наряду с изотопами ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{202}Hg впервые была получена ртуть ^{204}Hg с концентрацией 98%. Применение ряда физических и технических решений позволило автоматизировать процесс обогащения [28].

Основой процесса, применяемого в этих экспериментах, является фотохимическая реакция возбужденных атомов ртути с кислородом в присутствии бутадиена-1.3. Атомы ртути селективно возбуждаются резонансным излучением лампы низкого давления с длиной волны $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ с образованием обогащенной окиси ртути [29], которая оседает на стенках реакционных ячеек. Эта реакция обладает высокой селективностью процесса разделения, что особенно важно при обогащении изотопов ртути с полностью или частично перекрывающимися контурами резонансной линии. Обогащенная окись ртути восстанавливается до металлической ртути в атмосфере водорода при возбуждении в реакционных

узлах высокочастотного разряда. Обогащенная ртуть сносится потоком водорода в охлаждаемый до температуры жидкого азота сборник изотопов, а ртуть, обедненная целевым изотопом, оседает в охлаждаемой ловушке ртутного пара [30].

Особенности обогащения ртути изотопом ^{204}Hg

На рис. 1 показана схема сверхтонкой структуры резонансной линии ртути 253.7 nm для естественной смеси изотопов. Очевидно, что линии поглощения изотопа ^{204}Hg в реальных условиях ведения процесса обогащения перекрыта компонентами линий других изотопов — ^{201a}Hg и ^{199a}Hg . Полуширина линии испускания, обусловленная в основном доплеровским уширением, составляет 0.03 cm^{-1} (10^9 Hz), полуширина линии поглощения атомов ртути в реакционной ячейке обусловлена как доплеровским, так и лоренцевским уширением и составляет около 0.08 cm^{-1} ($2.7 \cdot 10^9 \text{ Hz}$). Поэтому применение метода прямого обогащения, когда сырье облучается светом резонансой линии ртутной лампы, наполненной целевым изотопом ^{204}Hg , не может быть эффективным, поскольку в этом случае возбуждаются и вступают в фотохимическую реакцию помимо изотопа ^{204}Hg и примесные изотопы — ^{201}Hg и ^{199}Hg , которые на следующих этапах должны быть удалены.

Для минимизации извлечения из сырья примесных изотопов ^{201}Hg и ^{199}Hg содержание их в ртути, используемой для наполнения лампы, было снижено до долей процентов.

Таким образом, на этапе обогащения использовалась лампа, наполненная ртутью следующего изотопного состава (см. табл. 1).

В качестве исходного сырья была использована ртуть природного изотопного состава. На этом этапе обогащенная целевым изотопом ртуть собиралась в охлаждаемом сборнике изотопов, в ртуть — обедненный изотопами отвалный продукт ^{204}Hg , ^{201}Hg и ^{199}Hg — в ловушке ртутного пара.

Оптимизация работы установки по основным параметрам (температура источника света, плотность ртутного пара в реакционной ячейке) позволила добиться максимальной производительности установки, сохранив удовлетворительным качество обогащенного продукта.

Типичный изотопный состав обогащенного продукта первого этапа обогащения приведен в табл. 2.

На втором и последующих этапах целесообразно использовать негативное обогащение, когда светом возбуждаются и вступают в химическую реакцию примес-

Таблица 1. Изотопный состав ртути в лампе

Изотоп Hg	204	202	201	200	199	198	196
Концентрация, %	94.70	3.00	0.24	1.25	0.48	0.28	0.05

Таблица 2. Изотопный состав обогащенной ртути

Изотоп Hg	204	202	201	200	199	198	196
Концентрация, %	19.1	14.0	28.0	6.7	29.5	2.7	≤ 0.03

Таблица 3. Изотопный состав ртути в источнике света № 1

Изотоп Hg	204	202	201	200	199	198	196
Концентрация, %	0.1	14.9	0.2	14.3	0.9	35.0	34.6

ные изотопы. Очевидно, что источник света должен быть наполнен ртутью, содержащей изотопы ^{202}Hg , ^{200}Hg , ^{198}Hg и ^{196}Hg .

Содержание в лампе изотопов ^{202}Hg , ^{200}Hg и ^{198}Hg обуславливает извлечение обогащенного на первом этапе сырья изотопов ^{202}Hg , ^{200}Hg , ^{198}Hg и ^{201}Hg . Извлечение из сырья изотопа ^{199}Hg возможно лишь в том случае, если в лампе содержится изотоп ^{196}Hg , крыло линии излучения которого возбуждает компоненту изотопа ^{199b}Hg так, как это показано в работе [12]. Расчет изотопного состава подобных источников света затруднен, экспериментальным путем можно получить более достоверные результаты.

В качестве первого приближения для использования источника света № 1 была взята ртуть следующего изотопного состава — см. табл. 3.

Следует отметить, что к разработке технологий обогащенной ртути изотопами ^{199}Hg и ^{204}Hg можно было приступить лишь после получения изотопа ^{196}Hg с концентрацией свыше 96% [26].

На рис. 2 показаны кривые изменения концентрации $C, \%$ изотопа ^{204}Hg в получаемом продукте в зависимости от номера этапа обогащения N .

Анализ результатов экспериментов по обогащению ртути изотопом с использованием источника света № 1 (кривая 1) показал, что процесс обогащения далек от оптимального. После экстраполяции кривой стало

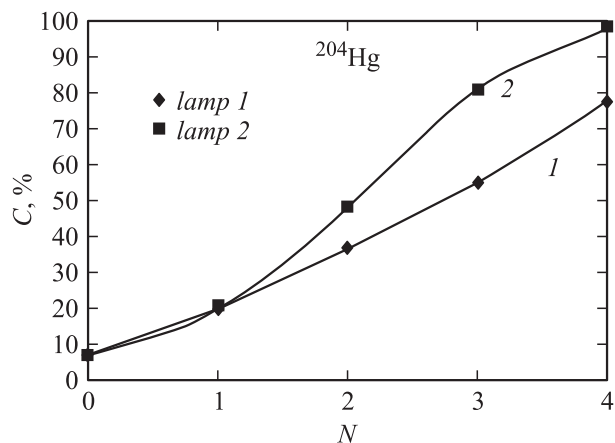


Рис. 2. Концентрация $C, \%$ изотопа ^{204}Hg в продукте в зависимости от номера этапа обогащения N .

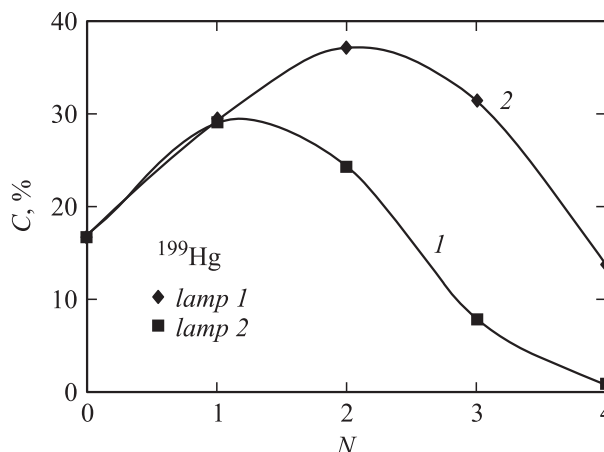


Рис. 3. Изменение концентрации $C, \%$ изотопа ^{199}Hg в продукте в зависимости от номера этапа обогащения N .

очевидно, что для получения высокообогащенного изотопа ^{204}Hg необходимо провести не менее 7–8 этапов обогащения, что с учетом потерь на каждом этапе делает конечный продукт чрезвычайно дорогим.

Ограничение роста концентрации изотопа ^{204}Hg в продукте обусловлено недостаточно эффективным извлечением изотопа ^{199}Hg из сырья, обогащенного на первом этапе. Это связано с дефицитом квантов света в линии поглощения компоненты ^{199b}Hg из-за несовпадения центра линии испускания изотопа ^{196}Hg в лампе с центром компоненты ^{199b}Hg в сырье. Возбуждение изотопа ^{199}Hg в сырье осуществляется лишь „крылом“ линии испускания изотопа ^{196}Hg в лампе.

На рис. 3 представлены кривые изменения концентрации $C, \%$ изотопа ^{199}Hg в продукте в зависимости от номера этапа обогащения N .

Если рост концентрации изотопа ^{199}Hg в полученном на первом, „положительном“, этапе обогащения закономерен, то увеличение его концентрации на втором, „негативном“, этапе, как сказано выше, связано с дефицитом квантов света в линии излучения изотопа ^{196}Hg в лампе (кривая 1, рис. 3). Для увеличения относительной доли света, необходимой для возбуждения изотопа ^{199}Hg в сырье, концентрацию изотопа ^{196}Hg в смеси для наполнения лампы следует увеличить.

Изотопный состав ртути, взятой для изготовления источника света № 2, приведен в табл. 4.

Эксперименты, проведенные с источником света № 2, показали, что спектр излучения его близок к оптимальному (кривая 2, рис. 2). В них была получена ртуть, обогащенная изотопом ^{204}Hg до 98%. Критерием

Таблица 4. Изотопный состав ртути, взятой для использования в источнике света № 2

Изотоп Hg	204	202	201	200	199	198	196
Концентрация, %	0.1	9.5	0.2	8.8	1.2	21.4	58.8

оптимальности процесса обогащения в данном случае является снижение концентраций примесных изотопов до примерно одинаковых минимальных значений в конечном обогащенном продукте, в том числе и наиболее „проблемного“ изотопа ^{199}Hg (кривая 2, рис. 3).

Следует, однако, отметить, что в этих экспериментах были зафиксированы значительные потери изотопа ^{204}Hg на каждом „негативном“ этапе обогащения. Предположительно эти потери обусловлены передачей возбуждения от изотопов ^{199}Hg и ^{201}Hg изотопу ^{204}Hg , поскольку контуры их линий поглощения и испускания в реальных условиях ведения процесса перекрыты. Впрочем, этот процесс в дальнейшем необходимо исследовать более тщательно.

Потери целевого изотопа на каждом этапе обогащения заметно повышают стоимость конечного продукта, хотя в целом экономика получения высокообогащенного изотопа ^{204}Hg остается вполне приемлемой благодаря оптимизации процесса обогащения, которая позволила сократить количество этапов и, следовательно, потери целевого изотопа.

Заключение

Впервые разработана технология получения изотопа ^{204}Hg фотохимическим методом с концентрацией свыше 98%, получена опытная партия обогащенного продукта. Это стало возможным благодаря применению комбинации технологий — прямого и „негативного“ обогащений, а также применением способа возбуждения компоненты изотопа ^{199b}Hg „крылом“ линии испускания изотопа ^{196}Hg . Использование источников света, содержащих изотоп ^{196}Hg высокой концентрации, позволило продолжить работы по совершенствованию фотохимической технологии, позволяющей обогащать изотопы ртути с перекрывающимися контурами резонансной линии с $\lambda = 253.7 \text{ nm}$. Применение фотохимических технологий получения изотопов ртути ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{202}Hg , ^{204}Hg , разработанных в НИЦ „Курчатовский институт“ позволяет удовлетворять потребности российского и мирового рынков.

Список литературы

- [1] *Maya J., Grossman M.W., Lagychenko R., Waymouth J.F.* // Science. 1984. Vol. 226. P. 435–436.
- [2] *Grossman M.W., Jonnson S.G., Maya J.* // J. of IES. 1983. N 13. P. 89–84.
- [3] *Батарчукова Н.Р.* // УФН. 1956. Т. LVI. Вып. 2. С. 265–282.
- [4] *Григорьянц В.В., Золин Н.Н., Жаботинский М.Е.* Квантовые стандарты частоты. М.: Наука, 1980. 187 с.
- [5] *Померанцев Н.М.* и др. Физические основы квантовой магнетометрии. М.: Наука, 1972. 245 с.
- [6] <http://www.umanitoba.ca/institutes/fisheries/METAALICUS1.html>. Mercury Loading Experiment at the Experimental lakes Area, north-western Ontario also know as METAALICUS. Mercury Experiment To Assess Atmospheric Loading In Canada and the United States.
- [7] *Вязовецкий Ю.В.* // Экологические системы и приборы. 2004. № 10. С. 3–5.
- [8] Ртутный газоанализатор РГА-10, РГА-11. Руководство по эксплуатации. Томск, 1990.
- [9] *Альтман Э.А., Ганеев А.А., Туркин Ю.И., Шолупов С.Е.* // ЖПС. 1979. Т. 30. С. 707–710.
- [10] *Вязовецкий Ю.В., Сенченков А.П., Чувиллин Ю.Ю., Шестопалов А.М.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 8. С. 1643–1648.
- [11] *Вязовецкий Ю.В., Сенченков А.П.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 1. С. 67–74.
- [12] *Вязовецкий Ю.В.* // Прикладная физика. 2005. Вып. 3. С. 95–67.
- [13] *Вязовецкий Ю.В.* Способ фотохимического разделения изотопов ртути. Пат. РФ № 2074018. 1993.
- [14] *Вязовецкий Ю.В.* Способ фотохимического разделения изотопов ртути. Пат. РФ № 2074017. 1993.
- [15] *Mrowzowski S.* // Z. Phys. 1932. N 78. P. 826–843.
- [16] *Zuber K.* // Nature. 1935. Vol. 136. P. 796.
- [17] *Zuber K.* // Helv. Phys. Acta. 1936. Vol. 9. P. 285–290.
- [18] *McDonald C.C., Gunning H.E.* // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20. N 11. P. 1817–1820.
- [19] *Pertel R., Gunning H.E.* // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 26. N 2. P. 219–221.
- [20] *Hann H.T.* // HW–54812. 1958.
- [21] *Voiland E.E.* // HW–59329. 1959.
- [22] *Ewing R.E.* // HW–63177. 1959.
- [23] *Cooper D.B., Otto N.P.* // Final Report. USAEC Report TID-11024. 1960.
- [24] *Hanbach W.J.* et al. // Mound Lab., Miamisburg, Ohio, MLM-1239. 1963.
- [25] *Coffey D.L., Haas F.X.* // Mound Laboratory, MLM-1214. 1965.
- [26] *Вязовецкий Ю.В.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 3. С. 63–67.
- [27] *Вязовецкий Ю.В.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 7. С. 48–52.
- [28] *Вязовецкий Ю.В., Вязовецкая Н.В., Сенченков А.П.* // Инженерная физика. 2005. Вып. 1. С. 55–59.
- [29] *Вязовецкий Ю.В.* // ЖФХ. 2005. Т. 79. Вып. 7. С. 1365–1370.
- [30] Изотопы. Свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит. 2005. 1 с. С. 487–496.