

Результаты экспериментов по разделению изотопов кальция

№	t, °C	$K = \frac{[Ca^{2+}]_{aq}}{[Ca^{2+}]_{org}}$	ВЭТС, мм	Q_{max} (40-44)	α (40-44)
1	4	7,4	1,75	1,17	1,0040 ± 0,0002
2	10	7,5	1,00	1,20	1,0034 ± 0,0001
3	31	8,5	0,98	1,13	1,0022 ± 0,0001

готовка проб к масс-спектрометрическому анализу заключалась в медленном испарении досуха, озолении органических веществ при 500—600° и прокаливании в платиновом тигле при 1000—1200°.

По окончании каждого эксперимента колонну промывали чистым хлороформом (100 мл) для удаления рабочего раствора из межзернового пространства, а затем водой до полного удаления кальция из неподвижной фазы (500 мл). Для расчета концентрации соли в неподвижной фазе, коэффициента распределения трихлорацетата кальция и полной обменной емкости колонны по металлу определяли количество вымытого из нее кальция. Выходная кривая кальция и кривая изотопного обогащения представлены на рис. 1. В качестве иллюстрации выбраны кривые, полученные для экспериментов, проведенных при 10°. Аналогичные кривые получены и для других температур. Исходя из результатов изотопного обогащения рассчитывали коэффициенты разделения по известной формуле Спеддинга [10].

$$\varepsilon = \sum_1^m V_i C_i (x_0 - x_i) / Q x_0 (1 - x_0).$$

Расчет значения ВЭТС проводили по модифицированной формуле Клемма [7] для стационарного состояния системы прямогоугольного полубесконечного каскада.

$$\ln Q = 2\varepsilon \sqrt{\frac{L\beta K C_{aq}}{[\beta K C_{aq} + (1 - \beta) C_{org}] \pi h}},$$

где L — длина колонны; Q — максимальная степень разделения; ε — коэффициент обо-

гащения; β — коэффициент заполнения колонны насадкой, равной 0,74; K — отношение объема пор к объему насадки, равное 0,5; h — ВЭТС; C_{aq} — концентрация кальция в органической фазе (равновесная).

Основные результаты расчетов и измерений приведены в таблице.

Обсуждение результатов

В настоящей работе впервые точно измерен коэффициент разделения изотопов кальция в экстракционной системе с дибензо-18-краун-6. При этом использование экстракционно-хроматографического процесса позволило умножить однократный эффект разделения. Измеренный эффект совпадает по направлению и практически совпадает по величине с эффектами разделения, измеренными ранее [3—5] с помощью других макроциклических соединений (легкие изотопы концентрируются в фазе комплекса). Расчетные значения ВЭТС близки значениям ВЭТС ионообменных процессов в водных средах при сравнимых скоростях потока и зерна катионита [1]. Отсюда следует, что время установления равновесия в изученной системе составляет менее 15—20 с. Это подтверждается литературными данными (8). Оптимальной температурой для проведения процесса является, по-видимому, 10—20°. В указанном интервале сохраняется благоприятное соотношение равновесных и кинетических факторов изотопного разделения. Зависимость коэффициента разделения от температуры в изученной системе значительная (рис. 2), вклад энтропийного фактора, вычисленный из зависимости, аналогичен вкладам в подобных системах [8, 9].

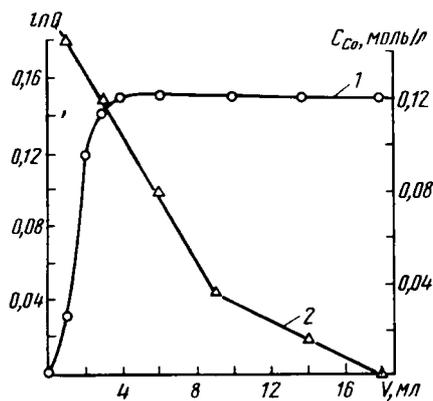


Рис. 1. Выходная кривая кальция в экстракционно - хроматографическом процессе с дибензо-18-краун-6 (1) и кривая изотопного обогащения в данной системе (2).

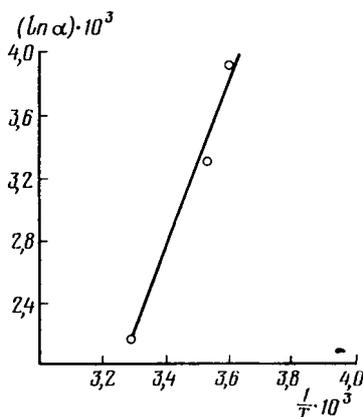


Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения изотопов кальция в системе в дибензо-18-краун-6 от температуры.

Проведенные на хроматографической колонне эксперименты показали, что одно обращение потоков легко осуществляется обычной рекстракцией. Другое обращение может быть осуществлено путем изменения концентраций в контактирующих фазах при

удалении воды или хлороформа [6]. В пользу перспективности изученной системы свидетельствует и тот факт, что дибензо-18-краун-6 является в настоящее время наиболее доступным краун-эфиром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гельферих Ф. Иониты. — М.: ИЛ, 1962. — 2. Князев Д. А., Клинский Г. Д. Измерение коэффициента разделения кальция в амальгамно-водной системе. — ЖФХ, 1974, т. 48, № 6, с. 890. — 3. Neumann K. G., Schieffer H. - P., — Angew. Chem., 1980, Bd. 92, N 5, S. 406—407. — 4. Neumann K. G., Schieffer H. - P. — Z. Naturforsch., 1981, Bd. 36b, S. 566—570. — 5. Jepson B. E., de Witt R. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, vol. 38, N 6, p. 1175—1177. —

6. J e p s o n B. E. — Pat. USA, 1975, Cl. 423-2 (C01G^{57/00}) N 3914373. — 7. Klemm A. — Z. Naturforsch., 1952, Bd. A7, S. 417—421. — 8. Schmidhalter B., Schumacher E. — Helv. Chim. Acta, 1982, vol. 65, N 6, p. 1687—1693. — 9. Shinagawa M. — J. Nucl. Sci. Techn., 1984, vol. 21, N 9, p. 694—701. — 10. Spedding F. H., Powell J. E., Svec H. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, N 23, p. 6125—6132.

Статья поступила 17 марта 1986 г.

SUMMARY

In this work the single stage separation factor for calcium isotopes was measured in the extraction system containing water solution of $\text{Ca}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ and the solution of dibenzo-18-crown-6 in chloroform. An elementary exchange equilibrium was cascaded in a countercurrent process with the help of extraction chromatography. The single stage separation factors for ^{40}Ca — ^{44}Ca in the temperature interval 4°C — 31°C were found to change from $1,0040 \pm 0,0002$ to $1,0022 \pm 0,0001$. The calculated values of theoretical plate in the investigated process were found to be less than 2 mm. In the work it was shown that light isotopes were concentrated in the phase of crown-ether complex.