

УДК 621.039.32

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ РАСТВОРОВ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Ларионов В.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: larvv@sibmail.com

Экспериментально обнаружены изотопные сдвиги в спектрах пропускания литиевых солей ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) с различными органическими растворителями. В качестве растворителей применены 8-оксихинолин, трибутилфосфат, гептиловый спирт, фенол. Наблюдаются изменения спектров (сдвиг по длинам волн в области 460–510 нм) в зависимости от используемых растворителей и изотопного состава лития. Процесс насыщения (ионный обмен раствор хлористого лития–жидкий ионит) ди-2-этилгексилфосфорной кислоты солями лития сопровождается десольватацией ионов лития. С целью выявления влияния этого эффекта на изотопные сдвиги в спектрах измеряли спектры ионита КУ-2-8 с разной степенью шивки и насыщенные разными изотопами. Эффект разделения растет с увеличением степени шивки. Отмечено, что насыщение Д2ЭГФК литиевыми солями сопровождается эффектом разделения изотопических ионов. Фаза ионита насыщается легким изотопом с однократным коэффициентом разделения, равным 1.010.

Ключевые слова: электронные спектры, изотопный эффект, ди-2-этилгексилфосфорная кислота, изотопы лития

TRANSMISSION SPECTRUM SOLUTIONS LITHIUM SALTS OF DI-2-ETHYLGEXYLPHOSPHORIC ACID (D2EGPA)

Larionov V.V.

Tomsk polytechnic University, Tomsk, e-mail: larvv@sibmail.com

Studied the transmission spectra of lithium salts of di-2-ethylgexylphosphoric acid (D2EGPA). For D2EGPA applied of to various organic solvents. Experimentally observed isotopic shifts in wavelength (460–510 nm). The solvents used in the 8-hydroxyquinoline, tributylphosphate (TBP), geptyl alcohol (GPA), phenol. There are differences in the wavelength of 480–540 nm. Differences depend on the type of solvent and the isotopic composition of lithium. Saturation of di-2-ethylgexylphosphoric acid of lithium salts is accompanied by desolvation of lithium ions. Desolvation effect on the isotope shifts in the spectra. Measured spectra of ion-exchange resin KU-2-8. Used a different number crosslinks in the molecules. Substance saturated with different isotopes. Saturation di-2-ethylgexylphosphoric (D2EGPA) of lithium salts is accompanied by the separation in isotopic ions lithium. Phase resin saturated light isotope. Single partition coefficient is 1.010.

Keywords: electronic spectra, isotope effect, di-2-ethylgexylphosphoric acid, lithium isotopes

Изотопы широко применяются для анализа различных химических систем [1,3]. Изотопные эффекты в металлоорганических соединениях отчетливо проявляются в колебательных спектрах. В электронных спектрах, кроме водорода [3], изотопные сдвиги выражены слабо и мало заметны. В то же время электронные спектры наиболее чувствительны к изменению ближайшего окружения молекул [4].

Целью настоящей работы является исследование спектров пропускания литиевых солей различного изотопного состава ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) с различными органическими растворителями для применения в изотопном анализе.

Методика подготовки образцов для снятия спектров

Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) разбавлялась различными растворителями, после чего по реакции ионного обмена насыщалась изотопами из растворов 0.1 N хлористого лития, обогащенных до 96% по литию-6 и до 98% по литию-7. Протекание реакции ионного обмена контролировали по изменению pH раствора. Концентрация ио-

нов в растворе, объемное соотношение жидких фаз и другие условия выбирались так, чтобы получить идентичную концентрацию изотопических ионов в образцах ионита. В качестве растворителей выбраны растворители парафинового ряда (C_nH_{2n+2}), кислородсодержащие (эфиры, спирты), трибутилфосфат, фенол и азотсодержащие (8-оксихинолин). При насыщении Д2ЭГФК солями лития обнаружено изменение изотопного состава по литию в фазе ионита относительно водной фазы. Для увеличения достоверности результатов исследовались спектры ионитов КУ-2 с различной степенью шивки в Н- и калиевой форме.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Электронные спектры органических соединений на основе Д2ЭГФК в сочетании с различными растворителями в различных изотопных формах получены на люминесцентной установке, изготовленной на базе спектрографа ИСП-1 с компьютерной обработкой спектров. Изотопный анализ лития проводили методом вторичной ионной масс-спектрометрии на установке MS-7201M, оснащенной монополюсным масс-спектрометром [5]. В качестве зондирующего использован пучок

ионов Ag^+ с энергией 4 кэВ, плотностью тока $\sim 0,01 \text{ mA/cm}^2$, площадь сечения пучка поверхностью $\sim 2 \text{ mm}^2$, с чувствительностью по литию $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ ат. \%}$. Относительная ошибка измерения тока с детектора вторичных ионов (ВЭУ-2А) – не более 5%. Раствор солей лития наносили на подложку из серебра. Для увеличения точности изотопного анализа измеряли фоновый сигнал подложки без лития. Затем на подложку наносили раствор ионов лития, экстрагированных 0,1 N соляной кислотой из Д2ЭГФК в литиевой форме после изотопного обмена. Раствор лития на подложке испаряли при комнатной температуре до получения сухого остатка. При рекстракции лития из Д2ЭГФК возможен изотопный кинетический эффект. Поэтому для изучения влияния данного эффекта на подложку наносили Д2ЭГФК в литиевой форме, после чего проводили масс-спектрометрический анализ. В пределах погрешности результат тот же.

Пример спектра приведен на рисунке. Характерные длины волн и отношение экстинкций даны в таблице (представлена часть данных). Во всех спектрах наблюдается сдвиг максимума полосы пропускания при

переходе от одного вида растворителя к другому в ряду ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), RO, RN, где символом R обозначен радикал органической молекулы. Наблюдается сдвиг максимума полосы пропускания при изотопном замещении, что может найти объяснение в неявно выраженном электронно-колебательном характере спектров. Изменение спектра Д2ЭГФК в гептане от спектра Д2ЭГФК с 8-оксихинолином может быть объяснено отличающейся дополнительной связью Li...N по сравнению с Li...O. В случае 8-оксихинолина жидкий ионит Д2ЭГФК служит растворителем. В частности, в спектре с изотопом Li^7 наблюдаются два характерных максимума при 488,2 и 502,1 нм, а изотопный сдвиг $\Delta\lambda$ для каждого из максимумов составляет около 10 нм. Для всех спектров характерно уменьшение интенсивности полос при замене лёгкого изотопа на тяжёлый (см. таблицу). Заметим, что, если освещать образцы Д2ЭГФК с легким и тяжёлым ионами лазерным лучом (использовали две волны $\lambda = 532$ и 467 nm), сдвиг в спектрах настолько заметен визуально, что во всех 24 исследованных образцах безошибочно определяли тип изотопа, находящегося в фазе ионита.

Отношение экстинкций изотопных форм лития в соединениях Д2ЭГФК с растворителями и изотопический сдвиг в спектрах пропускания

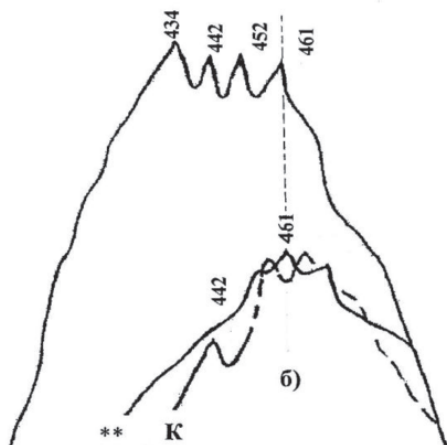
Длина волны, нм	Отношение экстинкций Li^6/Li^7	Растворитель	Изотопический сдвиг $\Delta\lambda$, нм
488	1,2695	8-оксихинолин	10,0
502	1,1933	8-оксихинолин	10,1
471	1,2680	трибутилфосфат	8,1
457	1,2522	гептиловый спирт	6,1
463	1,1732	гептиловый эфир	5,3
480	1,2432	фенол	2,2
460	1,0565	без растворителя	2,1
471	1,1440	КУ-2	5,4

Различие в массах двух изотопов мало, поэтому для более достоверной идентификации снят спектр жидкого ионита, насыщенного ионами калия (рисунок, кривая К). Этот спектр подтверждает зависимость положения максимума полосы пропускания от массы исследуемого иона. Спектры Д2ЭГФК + гептиловый спирт и Д2ЭГФК + гептиловый эфир аналогичны. Если спектр жидкого ионита с тяжёлым изотопом имеет равновероятные максимумы в области 450–480 нм, то спектр Д2ЭГФК с лёгким изотопом отличается наличием одного максимума при $\lambda = 460 \text{ nm}$. В случае фенола характерен максимум для лёгкого изотопного иона при длине волны, равной 480 нм. Появление различий в максимумах спектров Д2ЭГФК с трибутилфосфатом, фенолом, гептиловым спиртом для изотопических ионов говорит о возможном перераспределении колебательной энергии в молекулах с разными изотопами или эф-

фектом гидратации ионов лития. Для сравнения исследовали спектры гранулированного ионита КУ–2 и КУ-2-8 (тип Dowex– полистиролдивинилбензосульфатная смола различной сшитости) в H– и Li изотопных формах. За небольшим исключением их спектры практически идентичны. Это, вероятнее всего, можно объяснить тем, что в фазе гранулированного ионита вследствие его набухания ионы сильно гидратированы (т.е. сохраняют водную оболочку), а, следовательно, различие в массах ионов менее заметно.

При приготовлении образцов измеряли изотопный состав лития в фазе ионита. Однократный коэффициент разделения изотопов определяли как отношение концентраций изотопов в фазе ионита к отношению концентраций изотопов в фазе раствора [6, 7]. Его величина оказалась равной 1,008. Возможно, что эффект связан с доминированием стадии дегидратации при переходе

катиона из водного раствора в фазу ионита. Этот вывод подтверждается квантостатистическими расчетами [5, 8]. Например, известно, что иониты КУ-2 и его разновидности сильно набухают в воде. А увеличение степени сшивки приводит к уменьшению гидратации ионов лития и, как следствие, к увеличению КРИ с 1,008 до 1,012 [7]. В ряде экспериментов кювету с Д2ЭГФК и КУ-2 в Li-форме и водным раствором изотопов лития освещали через линзу-расширитель лазером KLM-457-х с длиной волны 457 нм, близкой к максимуму спектра Д2ЭГФК (см. таблицу). При воздействии лазерным излучением КРИ для КУ-2 увеличивается и достигает 1,012. В этих же условиях для ионита Д2ЭГФК КРИ возрастает с 1,006 до 1,014. Погрешность измерения составляет $\pm 0,001$. Этот результат, по-видимому, объясняется уменьшением числа молекул в гидратной оболочке аквакомплекса лития под действием лазерного облучения. В частности, уменьшение числа молекул воды в гидратной оболочке катионов при воздействии на растворы переменным электрическим полем отмечено в [2].



Пример спектров пропускания Д2ЭГФК (растворитель трибутилфосфат) в изотопной форме:

верхний спектр – легкий изотоп лития, ** – тяжелый изотоп лития, К – Д2ЭГФК в калиевой форме (пунктир)

Заключение

Исследован изотопный сдвиг в спектрах пропускания литиевых соединений ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) с различными органическими растворителями. Величина изотопного сдвига зависит от используемых растворителей и от изотопного состава лития в фазе Д2ЭГФК. Изотопный эффект в спектрах выражается в смещении на 10–12 нм в коротковолновую часть максимумов спектра при замене изотопов в фазе Д2ЭГФК. Насыщение Д2ЭГФК литиевыми солями сопровожда-

ется эффектом разделения изотопов лития. Эффект разделения увеличивается при лазерном облучении реакционной кюветы, где протекает реакция насыщения образцов изотопами. В целом исследованные спектры Д2ЭГФК можно использовать в аналитических целях, в частности проводить изотопный экспресс-анализ.

Список литературы

1. Бердинский В.Л., Ясина Л.Л., Бучаченко А.Л. Микроволновой магнитный эффект. Теория // Химическая физика. – 2005. – Т. 24. – № 1. – С. 35–41.
2. Эффекты, вызванные действием асимметричного электрического поля высокой частоты на водные растворы солей / В.И. Бойко, М.А. Казарян, И.В. Шаманин, И.В. Ломов // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2005. – № 7. – С. 28–37.
3. Изотопные эффекты в электронных спектрах [3H] триптофана / Ю.А. Золотарев, А.К. Дадаян, Ю.А. Борисов, Н.Ф. Мысодов // Доклады РАН. – 2005. – Т. 400. – № 5. – С. 649–653.
4. Майстер Т.Г. Электронные спектры многоатомных молекул. – Изд-во ЛГУ, 1969. – 534 с.
5. Ларионов В.В., Никитенков Н.Н., Тюрин Ю.И. Разделение изотопов при электрохимическом внедрении ионов в металлы и композитные материалы // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 1. – С. 117–121.
6. Коэффициенты разделения изотопов лития при химическом изотопном обмене / В.П. Исупов, Р.П. Митрофанова, Л.Э. Чупахина, Н.З. Ляхов, А.Б. Александрова, И.М. Белозеров // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 183–198.
7. К оценке однократного коэффициента разделения изотопов / И.А. Тихомиров, В.Т. Доронин, В.В. Ларионов и др. // ЖФХ. – 1971. – Т. 46. – № 2. – С. 448–450.
8. Применение квантово-статистического метода для оценки изотопных эффектов в системе ионит-раствор / И.А. Тихомиров, В.В. Ларионов, А.П. Вергун и др. // ЖФХ. – 1970. – Т. 45. – № 7. – С. 1805–1806.

References

1. Berdinskij V.L., Yasina L.L., Buchachenko A.L. Mikrovolnovoj magnitnyj e'ffekt. Teo-riya // Ximicheskaya fizika. 2005. T. 24. no. 1. pp. 35–41.
2. Bojko V.I., Kazaryan M.A., Shamanin I.V., Lomov I.V. E'ffekty, vyzvannye dejstviem asimmetrichnogo e'lektricheskogo polya vysokoj chastoty na vodnye rastvory solej // Kratkie soobshheniya po fizike FIAN. 2005. no. 7. pp. 28–37.
3. Zolotarev Yu.A., Dadayan A.K., Borisov Yu.A., Myasoedov N.F. Izotopnye e'ffekty v e'lek-tronnyx spektrax [3H] triptofana // Doklady RAN. 2005. T. 400. no. 5. pp. 649–653.
4. Majster T.G. E'lektronnye spektry mnogoatomnyx molekul. Izd-vo LGU, 1969. 534 p.
5. Larionov V.V., Nikitenkov N.N., Tyurin Yu.I. Razdelenie izotopov pri e'lektrokhimicheskom vnedrenii ionov v metally i kompozitnye materialy // E'lektrokhimiya. 2010. T. 46. no. 1. pp. 117–121.
6. Isupov V.P., Mitrofanova R.P., Chupaxina L.E., Lyahov N.Z., Aleksandrova A. B., Beloze-rov I. M. Koe'fficienty razdeleniya izotopov litiya pri ximicheskom izotopnom obmene // Ximiya v interesax ustojchivogo razvitiya. 2001. no. 9. pp. 183–198.
7. Tixomirov I.A., Doronin V.T., Larionov V.V. i dr. K ocenke odnokratnogo koe'fficienta razdeleniya izotopov // ZhFX. 1971. T. 46. no. 2. pp. 448–450.
8. Tixomirov I.A., Larionov V.V., Vergun A.P. i dr. Primenenie kvantovo-statisticheskogo metoda dlya ocenki izotopnyx e'ffektov v sisteme ionit-rastvor // ZhFX. 1970. T. 45. no. 7. pp. 1805–1806.

Рецензенты:

Пичугин В.Ф., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой теоретической и экспериментальной физики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;
Арефев К.П., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой высшей математики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 16.04.2013.