

激光分离碳同位素

谢匡吉 穆国融 李长林

(复旦大学原子核科学系激光化学室)

提要: 用 TEA CO₂ 激光 9.6 μm 的 R(14) 支线选择性地解离 CF₃I, 以得到 C-13 同位素的富集。在 -80°C 时, 对 0.2 Torr CF₃I、4 Torr O₂ 的反应体系, 取得 89 的富集系数。研究了富集系数与捕捉剂、温度、能量密度和解离率的关系。

Carbon isotope separation by laser

Xie Kuangji, Mu Guorong, Li Changlin

(Nuclear Science Department, Laser Chemistry Lab., Fudan University)

Abstract: A selective multiphoton dissociation process of CF₃I has been used to enrich C-13 with 9.6 μm R(14) line of TEA CO₂ laser. At -80°C, an enrichment factor of 89 has been achieved for 0.2 Torr CF₃I and 4 Torr O₂ reaction system. The dependence of enrichment factor upon scavenger, temperature, fluence and dissociation yield have been investigated.

一、引言

鉴于目前 C-13 同位素应用范围的扩大, 对它的需要量也逐渐增多。怎样降低成本、增加产量就成为迫切需要解决的问题。由于红外激光更适用于轻同位素的分离, 因此, 研究 C-13 同位素的激光分离, 使之取代原有的生产方法, 正受到人们越来越多的重视。

Bittenson 等^[1] 首先用 CF₃I 作原料, 用 TEACO₂ 激光的 R(14) 支线辐照, 证明可以选择性地使 ¹²CF₃I 分子解离。

Letokhov 等^[2] 已在较大规模上对激光分离 C-13 进行了研究。他们的结果表明, 用 CF₃I 作原料, TEACO₂ 激光作激发光源, 可得到 C-13 同位素的富集, 并具有极大的工

业生产潜力。

由于 ¹²CF₃I 的 ν₁ 振动模约为 1075 cm⁻¹, 而 ¹³CF₃I 为 1047 cm⁻¹[3]。故选择不同的支线, 可以选择性地激发 CF₃I 的 C-13 或 C-12 同位素分子, 因此存在二种分离方式。一种就是使 C-13 分子解离。其优点是需消耗的光子数少, 缺点是在物料循环使用时, 需将产物分离, 再转化成反应物。另一种方式就是使 C-12 分子解离。这种方法的特点是产物不需进行再生。但由于 C-12 的含量大大超过 C-13 分子的量(100 倍), 故需消耗的光子数就比较多。Kojima 等^[4] 的实验表明, 用后一种方法对于实际应用具有更大的经济效益。

本文在前人工作的基础上, 着重于研究

收稿日期: 1984 年 6 月 20 日。

不同实验条件对激光分离系数的影响。其目的是为了寻找激光分离 C-13 同位素的最佳条件,并为进一步进行循环分离打下基础。

二、实验

1. CF₃I 的制备

由三氟醋酸酐加等当量的氢氧化钠溶液,使之成为三氟醋酸钠。经加热结晶后,放入真空烘箱中烘干 4 小时(80°C),即得无水三氟醋酸钠。

按文献[5]方法,很容量制得 CF₃I。其红外光谱分析表明无其他杂质。经质谱分析,纯度在 99.9% 以上。

2. 实验装置

TEA CO₂ 激光器由北京真空电子器件研究所制造。用光子牵引探测器测定其主峰半峰宽约 120 ns, 并有 >1 μs 的拖尾。其最大输出能量在 1~2 J 之间, 大约有 2/3 的能量在主峰中。

反应池用 GG17 玻璃做成圆柱体状,管长 12 cm, 直径 3 cm。二端窗片为 KCl 或 KBr。为防止反应气体与真空脂作用,采用无脂活塞(北京玻璃仪器厂)。窗片与玻璃用黄铜接头相连。

激光能量用上海燎原电器厂生产的激光能量计测定。该能量计经过上海计量局标定。

激光束面积根据热敏纸受激光照射后的变色面积估算。

激光光路如图 1 所示。激光束经反射镜反射后,再经 $f=14\text{cm}$ 的锗透镜和 $f=3\text{cm}$ 的氯化钠透镜后,可得一近似的平行光束。当需要使激光的能流密度大于 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 时,可取下氯化钠透镜,将激光直接聚焦在反应池内。

用 IFS-113 V 傅里叶红外光谱对反应物进行定量分析。

用 JMS-D 300 型质谱仪分析同位素丰度。

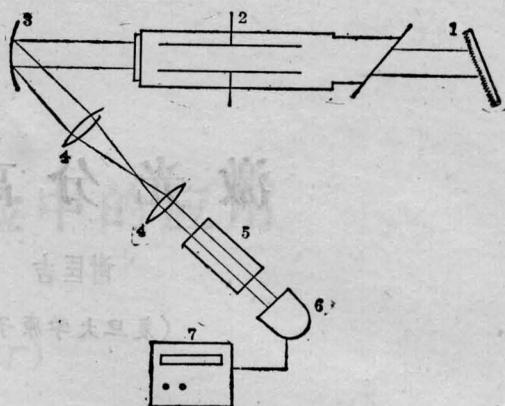


图 1 激光光路图

1—光栅; 2—TEACO₂ 激光器; 3—反射镜;
4—透镜; 5—反应池; 6—激光能量计; 7—检流计

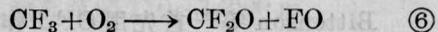
三、实验结果

1. 外加气体对 CF₃I 解离率的影响

CF₃I ν_1 振动频率约在 1075cm^{-1} 处, 对应于 TEACO₂ 激光 $9.6\mu\text{m}$ 的 R 支线。CF₃I 的光解机理可分为如下几个步骤:



由于 $k_2/k_3 \sim 0.5^{[6]}$, 故解离反应的逆向程度较大。我们采用 O₂ 作稀释气体, 它一方面与 CF₃I 碰撞, 发生转动弛豫, 以克服瓶颈效应的影响, 另一方面也起捕捉自由基 CF₃ 的作用, 使反应 ③ 难以发生。CF₃ 与 O₂ 的反应为:



当 CF₃I 分压为 0.2 Torr 时, 用 TEACO₂ 激光 $9.6\mu\text{m}$ 的 R (14) 支 (1074.6cm^{-1}) 作激发光源, 研究了不同量的 O₂ 对 CF₃I 解离率的影响, 其结果见图 2。

图中 Δf 定义为一个脉冲下激光辐照区域内 CF₃I 的解离率。通过公式

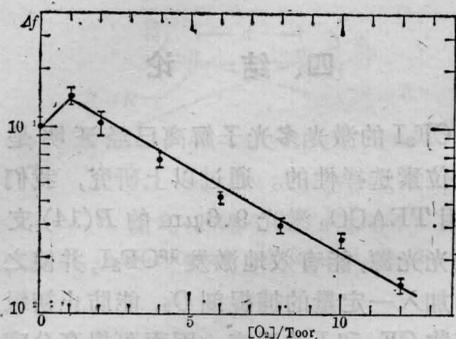


图2 CF_3I 多光子解离率与氧气的关系
(激光能量密度 $F=1.0\text{J}/\text{cm}^2$)

$$f = P/P_0 = \left(1 - \Delta f \frac{V_{irr}}{V_{tot}}\right)^N \quad (7)$$

求得。这里 P_0 、 P 分别是辐照前后 CF_3I 的分压； V_{irr} 为辐照区体积， V_{tot} 为样品管体积， N 为脉冲数。

由图2可看出，氧气压力为1 Torr时， CF_3I 的解离率 Δf 达到最大。氧气压力继续增大，由于去活化作用增大，解离率开始下降。

考虑到反应③对同位素分离效果的影响，我们加入4 Torr O_2 来捕捉 CF_3 自由基。

2. 捕捉剂对富集系数的影响

CF_3I 的压力均为0.2 Torr，激光能量密度为 $0.93\text{J}/\text{cm}^2$ ，用 $9.6\mu\text{m}$ 的 $R(14)$ 支照射，控制激光脉冲次数，使 CF_3I 总的解离率在0.3左右，即 $P/P_0 \sim 0.7$ 。所得C-13的富集系数 β 见表1(编号1,2)。

这里 β 定义为：

$$\beta = \frac{\left(\frac{^{13}\text{CF}_3\text{I}}{^{12}\text{CF}_3\text{I}}\right)_{\text{辐照后}}}{\left(\frac{^{13}\text{CF}_3\text{I}}{^{12}\text{CF}_3\text{I}}\right)_{\text{辐照前}}} \quad (8)$$

从表1数据可见，加氧与不加氧时，其富集系数变化不大，均在1.3~1.4之间。

当增加脉冲数，使 CF_3I 总的解离率达到0.56，即 P/P_0 为0.44时，不加氧时 β 为1.8，加4 Torr 氧时为2.1。

由此可见，在反应解离率较低时，逆反应③的影响较小，因而氧气的作用观察不到。

随着反应的进行，逆反应越来越严重，氧气作为捕捉剂的作用也就明显了。

3. 激光能量密度对富集系数的影响

对0.2 Torr CF_3I 、4 Torr O_2 的反应体系，分别用 $0.93\text{J}/\text{cm}^2$ 和 $4.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的激光照射，控制 CF_3I 的总解离率为0.27，即 $P/P_0=0.73$ 。测得 β 均为1.3(见表1，编号2,4)。因而我们可知，在不太大的激光能量下，功率加宽造成富集系数的下降对 CF_3I 分子来说影响极小。

4. 温度对富集系数的影响

改变反应气体的温度，将影响气体在基态转动能级的分布，因而对解离率及分离系数均会产生影响。

CF_3I 压力仍为0.2 Torr、加4 Torr O_2 ，将反应器浸在干冰、酒精配制的温度为 -80°C 的糊状液中。当 CF_3I 的 P/P_0 为0.69时，得 $\beta=1.4$ ，与不降温时所得结果很接近。

当 CF_3I 的 P/P_0 为0.44时，得 $\beta=2.4$ ，比不用干冰冷却所得富集系数增加了12%。由此可见，随着温度降低，基态分子的分布变窄，提高了分离效果。

5. 解离率对富集系数的影响及最大富集系数

表1 CF_3I 分子C-13富集系数 β 与实验条件的关系

编号	CF_3I 压力 (Torr)	O_2 压力 (Torr)	激光能量密度 (J/cm^2)	f	β	备注
1	0.2	0	0.93	0.71	1.4	
2	0.2	4	0.93	0.73	1.3	
3	0.2	4	0.93	0.69	1.4	干冰冷却
4	0.2	4	4.00	0.73	1.3	
5	0.2	0	0.93	0.44	1.8	
6	0.2	4	0.93	0.44	2.1	
7	0.2	4	1.00	0.44	2.4	干冰冷却
8	0.2	4	3.8	<0.037	89	干冰冷却

若定义选择系数 α 为:

$$\alpha = \frac{d[^{12}\text{CF}_3\text{I}]}{d[^{12}\text{CF}_3\text{I}]} \bigg/ \frac{d[^{13}\text{CF}_3\text{I}]}{d[^{13}\text{CF}_3\text{I}]}$$

则 α 、 β 及 f 在 $[^{12}\text{CF}_3\text{I}] \gg [^{13}\text{CF}_3\text{I}]$ 时, 存在下列关系^[6]:

$$\beta = f^{(1-\alpha)/\alpha}$$

如果 α 为一常数, 且大于 1, 则 f 越小, β 越大。因此, 提高反应的解离率, 使 f 下降, 就能使富集系数增大。

在上述实验的基础上, 用干冰、酒精冷冻剂, 在 4 Torr O_2 捕捉剂中, 在能量密度为 3.8 J/cm^2 的激光照射下, 使 CF_3I 的解离率达 96.3% 以上, 得 β 为 89。

从图 3 可看出, β 受 f 的影响比之受温度、捕捉剂等其他因素的影响大得多。

以上实验数据均列于表 1 中。

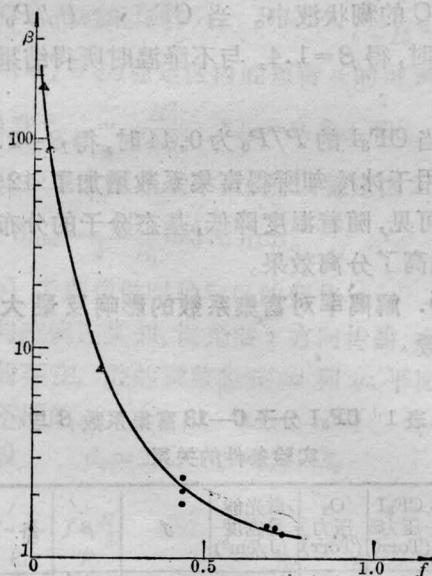


图 3 富集系数 β 与 CF_3I 未解离分数 f 的关系

●—数据取自表 1; ▲—数据取自文献[1]

四、结 论

CF_3I 的激光多光子解离已经证明是具有同位素选择性的。通过以上研究, 我们得出: 用 TEACO₂ 激光 $9.6 \mu\text{m}$ 的 R(14) 支作为激光光源, 能有效地激发 $^{12}\text{CF}_3\text{I}$, 并使之解离。加入一定量的捕捉剂 O_2 , 能防止初级反应产物 CF_3 和 I 的反应, 因而可提高分离效果。这在反应解离率增大时, 比较明显。降低反应体系的温度, 也可以提高富集系数。在本实验条件下, 使反应物中 ^{13}C 的丰度提高了约 90 倍。

考虑到 C-I 的键能较小 (约 51 kcal/mol), 只需约 18 个红外光子即能使之解离。采用激发 C-12 分子法, 方法简便, 不需要对产物进行再生。因此, 若用红外激光对自然丰度的 CF_3I 进行 C-13 同位素的激光循环分离是具有极大的工业应用价值的。

质谱分析曾得到海军医学研究所王腾蛟、赵菊香等同志的大力支持。本工作得到中国科学院科学基金的资助。在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Bittenson, Houston; *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 4819.
- [2] V. S. Letokhov; *Phys. Today*, Nov., 1980, p. 34.
- [3] M. Cauchetier et al.; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **88**, 146.
- [4] H. Kojima et al.; *Appl. Phys.*, 1983, **B30**, 143.
- [5] D. Parkocich et al.; *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 833.
- [6] T. Ogawa et al.; *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 2090.
S. V. Kuznetsov, A. S. Maslov; *Sov. J. Quant. Electr.*, 1978, **8**, 906.
- [7] L. Lyman, S. D. Rockwood; *J. Appl. Phys.*, 1976 **47**, 595.