



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544, 621.039.33

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11539

Хроматография в разделении стабильных изотопов

Владимир Александрович Иванов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
minilana@mail.ru

Аннотация. Рассмотрены возможности применения хроматографических методов для разделения стабильных изотопов, таких как изотопы водорода, лития, бора, азота. Достоинства этих методов по сравнению с традиционными физико-химическими системами газ-жидкость, в основном применяемых для разделения изотопных смесей, заключаются в том, что величины ВЭС меньше, остановка процесса даже на достаточно длительное время не приводит к фатальному изменению распределения разделяемых компонентов по слою, обычно не требуются особые температурные режимы. В то же время в большинстве случаев эти методы пока не смогли составить существенную конкуренцию традиционным технологиям разделения стабильных изотопов методами ректификации и химического изотопного обмена в системах газ - жидкость. Это связано с их периодичностью, необходимостью использовать большие количества вспомогательных реактивов и недостаточно высокой производительностью. Поэтому в проводимых исследованиях по применению хроматографических методов для разделения изотопов стараются решить эти проблемы. Наибольшие успехи были достигнуты при разделении смесей диводородов хроматографическими методами, что находит применение при создании технологий подготовки и регенерации топлива для термоядерного синтеза, получения особо чистых ди-водородов для метрологических исследований.

Ключевые слова: стабильные изотопы, изотопы водорода, лития, бора, азота, разделение, хроматография.

Благодарности: работа выполнена в рамках госзадания (тема № 121031300090-2).

Для цитирования: Иванов В.А. Хроматография в разделении стабильных изотопов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 4. С. 456-470. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11539>

Original article

Chromatography in the separation of stable isotopes

Vladimir A. Ivanov

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, minilana@mail.ru

Abstract. The feasibilities of chromatographic methods for the separation of stable isotopes, such as isotopes of hydrogen, lithium, boron, and nitrogen, are considered. The advantages of these methods compared to traditional physicochemical gas-liquid systems, mainly used for separating isotope mixtures, are that the HETS values are smaller, stopping the process even for a sufficiently long time does not lead to a fatal change in the distribution of the separated components over the layer, usually no special temperature conditions are required. At the same time, in most cases, these methods have not yet been able to compete significantly with traditional technologies for the separation of stable isotopes by rectification and chemical isotope exchange in gas-liquid systems. This is due to their periodicity, the need to use large quantities of auxiliary reagents and insufficiently high productivity. Therefore, in ongoing research on the use of chromatographic methods for isotope separation, attempts are made to solve these problems. The greatest successes have been achieved in the separation of mixtures of dihydrogens by chromatographic methods, which is used in the creation of technologies for the preparation and regeneration of fuel for thermonuclear fusion, and for obtaining high-pure dihydrogens for metrological studies.

Keywords: stable isotopes, isotopes of hydrogen, lithium, boron, nitrogen, separation, chromatography.



Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state task (topic No. 121031300090-2).
For citation: Ivanov V.A. Chromatography in the separation of stable isotopes. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(4): 456-470. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11539>

Введение

Сообщение на тему «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу», которое 21 марта 1903 г. на заседании Варшавского общества естествоиспытателей сделал русский ученый Михаил Семенович Цвет, считается первым в ряду огромного числа работ в области хроматографии [1-3]. Спустя 120 лет в наше время хроматография представляет собой очень мощный инструмент для выполнения очень чувствительных и селективных аналитических определений неорганических и органических веществ, включая стереоизомеры и макромолекулы, для препаративного разделения и очистки фармацевтических, пищевых и многих других веществ, для препаративного разделения таких сложных многокомпонентных смесей, как смеси редкоземельных элементов, инвертные сахара и т.д. От первого опыта М.С. Цвета, проведенного на простой стеклянной трубке, заполненной мелом, хроматография прошла большой путь до современных сложных, компьютеризированных приборов и технологий, позволяющих за считанные минуты осуществлять сложные аналитические определения, а также достигать очень высоких степеней очистки веществ при препаративных разделениях. В то же время при рассмотрении достижений хроматографических методов обычно не затрагивают одну важную область – возможность использования хроматографических методов для разделения стабильных изотопов. В юбилейный год 120-летия открытия хроматографии уместно рассмотреть ситуацию в этой области (доклад на эту тему был сделан автором на IV Всероссийском школе-семинаре «Сорбция и хроматография», проводившемся в Воронежском государственном университете 17-19 мая 2023 г.).

Общая ситуация в области разделения стабильных изотопов

РФ является мировым лидером в производстве моноизотопных препаратов, что отражено на сайтах таких предприятий, как ФГУП «Комбинат «Электрохимприбор», обладающего технологиями получения 204 изотопов 44 химических элементов и АО «ПО «Электрохимический завод», обладающего технологиями получения 115 изотопов 22 химических элементов [4, 5]. По данным тех же источников помимо этих предприятий определенные стабильные изотопы производят также на Новосибирском заводе химических концентратов и в НИЦ «Курчатовский центр». В целом российские предприятия являются почти монополистами на мировом рынке. Эти предприятия обладают технологиями и получают стабильные изотопы элементов из большей части периодической таблицы от лития до свинца, включая многие лантаниды. Сразу следует сказать, что такая ситуация определяется главным образом лидирующими позициями российских предприятий в ультрацентрифужных технологиях, которые наиболее эффективны в случае разделения изотопов тяжелых элементов.

В то же время обращает на себя внимание неблагоприятное с разделением изотопов некоторых легких элементов. После распада Советского Союза Россия лишилась мощностей по разделению изотопов таких элементов, как водород, бор, углерод, азот, кислород, которые успешно эксплуатировались в СССР, но остались в бывших союзных республиках. На ситуации с разделением стабильных изотопов этих элементов и остановим наше внимание. Изотопный состав указанных химических элементов в природе приведен в таблице 1.

Таблица 1. Изотопный состав химических элементов в природе

Table 1. Isotopic composition of chemical elements in nature

Элемент	Изотоп	Распространенность в природе
Водород	^1H	99.98
	^2H (D)	0.02
Литий	^6Li	7.9
	^7Li	92.1
Бор	^{10}B	18.8
	^{11}B	81.2
Углерод	^{12}C	98.9
	^{13}C	1.1
Азот	^{14}N	99.62
	^{15}N	0.38

Важно отметить, что производство определенных изотопов данной группы имеет стратегическое значение. Так изотоп лития-7 в виде карбоната благодаря малому сечению поглощения нейтронов используется на АЭС для регулирования водно-щелочного баланса теплоносителя. При этом примесное содержание в нем изотопа литий-6, имеющего на четыре порядка большее сечение поглощения нейтронов, должно быть минимальным [6].

Также по отношению к нейтронам различаются и изотопы бора. Изотоп бор-10 используют в качестве высокоэффективного поглотителя нейтронов в системах управления и защиты ядерных реакторов, в конструкционных материалах устройств для транспортировки и хранения ядерного топлива [7, 8]. Изотоп бор-11 очень слабо поглощает нейтроны, поэтому рассматриваются возможности производства на его основе негорючих материалов в качестве замедлителя нейтронов вместо графита.

Изотоп азот-15 применяется, хотя и в меньших количествах, в качестве изотопной метки в исследованиях, связанных с сельским хозяйством, медициной, биологией и т.д. В то же время рассматриваются возможности создания и производства на его основе нитридного уранового топлива для атомных реакторов, что потребует значительного удешевления способа выделения и организации производства в несоизмеримо больших объемах [8].

Изотоп углерод-13 очень широко используется в медицинских дыхательных тестах при диагностике многих заболеваний, связанных с нарушениями обмена веществ, в ЯМР-томографии [9].

Для атомной энергетики критичным остается отсутствие собственного производства обоих природных изотопов бор-10 и бор-11. Хотя технология разделения изотопов лития в стране существует, она содержит очень серьезный недостаток, связанный с использованием больших количеств ртути. Поэтому активно обсуждается (также как и во всем мире) возможность организации безртутных технологий, в том числе сорбционными хроматографическими методами.

В атомной промышленности существует особо важная задача разделения изотопов водорода, и в частности, извлечения радиоактивного трития, который присутствует на фоне других, стабильных изотопов водорода – протия и дейтерия. Тритий образуется при работе ядерных реакторов и может попадать в окружающую среду. Поэтому создание методов извлечения трития является исключительно актуальным. Особенно много его образуется в ядерных реакторах, использующих тяжелую воду в качестве замедлителя и теплоносителя. Дейтерий и тритий являются также основными компонентами топлива для разрабатываемых установок термоядерного синтеза, и перспектива создания в будущем термоядерных энергетических установок требует разработки



Таблица 2. Химические системы, на основе которых в СССР были созданы производственные мощности по разделению изотопов [7, 8, 10].

Table 2. Chemical systems on the basis of which isotope separation production facilities were created in the USSR [7, 8, 10].

Процесс разделения	Реакция изотопного обмена	Коэфф. селективн.	Примечания
Химический изотопный обмен	$H_2O_{\text{жид.}} + DHS_{\text{газ}} = HDO_{\text{жид.}} + H_2S_{\text{газ}}$	2.3-1.8	Начальное концентрирование тяжелой воды
Химический изотопный обмен	${}^6LiX(\text{ДМСО}) + {}^7Li(\text{Hg}) = {}^7LiX(\text{ДМСО}) + {}^6Li(\text{Hg})$	1.058	Используется электролиз для перевода лития из соли в металл
Химический изотопный обмен	${}^{11}BF_3, \text{газ} + C_6H_5OCH_3 \cdot {}^{10}BF_3, \text{жид.} = {}^{10}BF_3, \text{газ} + C_6H_5OCH_3 \cdot {}^{11}BF_3, \text{жид.}$	1.03	Используется термическое разложение комплекса
Ректификация	${}^{12}CO_{\text{жид.}} + {}^{13}CO_{\text{газ}} = {}^{13}CO_{\text{жид.}} + {}^{12}CO_{\text{газ}}$	1.0075 при 79 К	Требуется особо чистый СО
Химический изотопный обмен	$Na^{13}CN \text{ жид.} + H^{12}CN_{\text{газ}} = Na^{12}CN \text{ жид.} + H^{13}CN \text{ газ}$	1.03	
Химический изотопный обмен	${}^{14}NO_{\text{жид.}} + {}^{15}NO_{\text{газ}} = {}^{15}NO_{\text{жид.}} + {}^{14}NO_{\text{газ}}$	1.036 при 121 К	Требуется особо чистый NO
Химический изотопный обмен	$H^{14}NO_3, \text{ жид.} + {}^{15}NO_{\text{газ}} = H^{15}NO_3, \text{ жид.} + {}^{14}NO_{\text{газ.}}$	1.055 К	Используется SO ₂ для превращения HNO ₃ в NO, при этом образуется нетоварная серная кислота
Химический изотопный обмен	${}^{14}N_2O_3, \text{ жид.} + {}^{15}NO_{\text{газ}} = {}^{15}N_2O_3, \text{ жид.} + {}^{14}NO_{\text{газ.}}$	1.043	

эффективных систем регенерации этого топлива. Опасность выделения в окружающую среду трития в термоядерном реакторе может быть во много раз опаснее по сравнению АЭС.

В таблице 2 представлены химические системы, на основе которых в СССР были созданы производственные мощности по разделению изотопов. Следует также оговориться, что и в других странах, в которых производили разделение изотопов, использовали те же самые системы.

Выбор данных химических систем для разделения изотопов в первую очередь определялся наиболее высокими коэффициентами селективности, хотя и для них значения мало отличаются от 1 (кроме случая изотопов водорода), а также достаточно быстрым изотопным обменом. Общим во всех этих системах является

то, что контактируют жидкая и газообразная фазы в насадочной колонне.

Как видно из данной таблицы, наиболее эффективные физико-химические методы разделения изотопов «болеют» многими проблемами: используются чрезвычайно опасные химические вещества; в определенных системах используются огромные количества вспомогательных реактивов и при этом образуются огромные количества отходов (как в случае разделения изотопов азота); используются режимы очень низких температур в ректификационных процессах и поэтому требуются особо чистые «рабочие» вещества, т.к. при наличии таких примесных соединений, как H₂O или N₂O₄, будет происходить их кристаллизация и забивание контактного слоя.



Чтобы проиллюстрировать недостатки, упомянем, что в промышленном процессе концентрирования ^{15}N , который был реализован в СССР, Германии, Румынии, США, расход реактивов при получении 1 г ^{15}N составлял 68 кг 10 M HNO_3 и 40 кг SO_2 . При этом образовывалось 62 кг нетоварной по концентрации серной кислоты, к тому же с растворенным SO_2 [10]. Расходы вспомогательных реактивов столь велики, что автор книги [10] даже заметил, что «при производстве ^{15}N в большом количестве ресурсы многих стран по чистому SO_2 не смогут удовлетворить потребности установок».

Поэтому в изотопной практике по возможности старались отдавать предпочтение системам, которые управляются температурой и за счет этого удается избежать использования вспомогательных реактивов. Наиболее удачными примерами таких систем является двухтемпературный процесс начального концентрирования тяжелой воды в сероводородной системе и процесс разделения изотопов бора, в котором используется термическое разложение анизольного комплекса BF_3 [10].

С конца 1980-х годов российскими учеными активно разрабатывались физические методы производства изотопов – лазерным возбуждением определенных химических соединений и ультрацентрифугированием, которые лишены многих из упомянутых проблем. В результате в России уже в 1990-х годах удалось создать технологию и наладить производство изотопа углерод-13 методами изотопически-селективной многофотонной лазерной диссоциации молекул фреона-22 (CF_2HCl) на первом этапе и ультрацентрифужной технологии для конечного обогащения [9]. Объем его производства составляет несколько десятков килограммов в год. Однако с расширением в стране внедрения компьютерной томографии будут востребованы уже сотни килограммов в год.

Рассматривались возможности использования физических методов для разделения изотопов бора и азота, однако практическая реализация не последовала. В частности, анализ, проведенный в работе [11], показал, что в случае концентрирования ^{15}N от его природного содержания традиционные физико-химические методы со всеми их указанными недостатками остаются экономически предпочтительнее по сравнению с газовым центрифугированием. По-видимому, с этим связано и то, что при производстве ^{13}C ультрацентрифугирование используется лишь для конечного концентрирования от 30%-ого содержания [9], достигнутого лазерным методом.

Таким образом, для разделения изотопов ряда легких элементов работы в области развития физико-химических методов разделения, к которым относятся и сорбционные методы, остаются актуальными.

Хроматографические методы разделения стабильных изотопов

«Плюсы» сорбционных методов по сравнению с традиционными системами газ-жидкость заключаются в том, что величины ВЭТС меньше, остановка процесса даже на достаточно длительное время не приводит к фатальному изменению распределения разделяемых компонентов по слою, обычно не требуются особые температурные режимы. Известен ряд примеров использования вытеснительной и фронтальной хроматографии для препаративного разделения изотопов.

Одна из первых попыток использования ионообменной вытеснительной хроматографии для концентрирования ^{15}N была предпринята в работе [12]. Использовались 10 колонн диаметром 10 см,

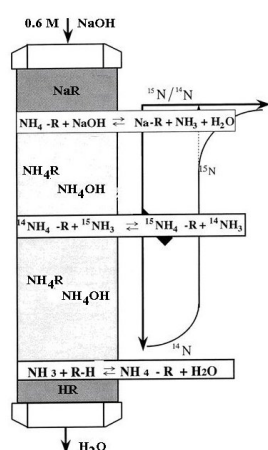


Рис. 1. Схема процесса ионообменной вытеснительной хроматографии

Fig. 1. Diagram of the ion exchange displacement chromatography process

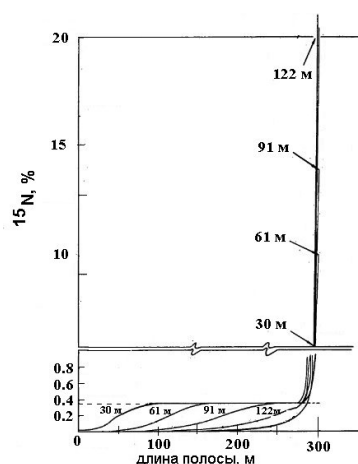


Рис. 2. Распределение концентрации ^{15}N по длине полосы Спеддинга в процессе разделения методом ионообменной вытеснительной хроматографии.

Fig. 2. Distribution of ^{15}N concentration along the length of the Spedding band during separation by ion exchange displacement chromatography.

слой сульфокислотного катионита в каждой из которых составлял 145-148 см. Процесс начался с того, что через серию колонн с ионитом в Н-форме, соединенных последовательно начали пропускать раствор NH_4OH , пока в колоннах не образовалась зона ионита в NH_4^+ -форме протяженностью 300 см. После этого через слой начали пропускать 0.6 М раствор NaOH , вытесняя NH_4^+ и последовательно перемещая аммонийную зону по колоннам (рис. 1).

В передней части сформированной полосы разделяемых компонентов, которая называется в литературе полосой Спеддинга, происходило снижение концентрации ^{15}N , а в задней части наоборот повышение. Колонны, в которых ионит полностью переходил в Na -форму, регенерировали кислотой и возвращали в «головную» часть процесса. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Видно, что лишь после того, как полоса прошла более 120 м слоя ионита, в ее основной части содержание ^{15}N было значительно снижено по сравнению с природным, и лишь в небольшой «задней» части концентрация ^{15}N достигла

20%. Коэффициент селективности в этом эксперименте составил 1.025, что достаточно значительно уступает системе с азотной кислотой и оксидом азота (см. табл. 2), но зато ВЭТС оказалась всего ~ 1 см. Эксперимент также показал, что практически невозможно получить более высокое концентрирование минорного изотопа сразу от природного содержания. Недостатком данной техники разделения является то, что пришлось использовать большое число колонн.

В работе [13] была сделана попытка использовать данную ионообменную систему для концентрирования ^{15}N по методу фронтальной хроматографии в противоточных колоннах (что должно уменьшить объем аппаратуры и количества используемого ионообменника) высотой 400 см и диаметром 3 см. В этом случае в одной колонне с непрерывным движением ионита осуществлялась сорбция иона аммония из раствора аммиака, а во второй колонне – вытеснение иона аммония 1 М раствором KOH . Результат

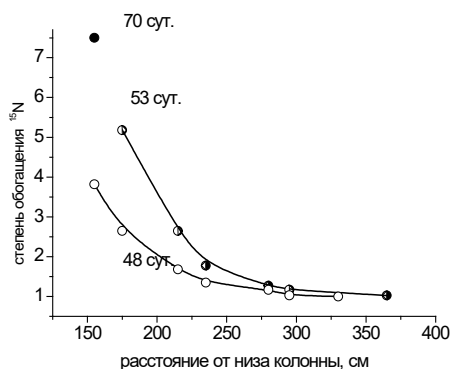


Рис. 3. Распределение степени обогащения ^{15}N по высоте противоточной ионообменной колонны.

Fig. 3. Distribution of the degree of enrichment of ^{15}N by the height of the countercurrent ion exchange column.

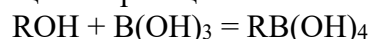
концентрирования ^{15}N во второй колонне, показан на рис. 3.

В данном эксперименте за 70 суток удалось достигнуть лишь 7.5 кратного концентрирования ^{15}N . Столь большая длительность эксперимента была связана с несовершенством противоточной колонны, в которой непрерывное движение ионита сверху вниз по колонне происходило под действием силы тяжести, а скорость раствора была малой, чтобы не происходило перемешивание слоя ионита. Изотоп ^{15}N накапливался в более широкой зоне ионита, чем в эксперименте с зоной Спеддинга.

В целом, можно указать «минусы» ионообменных методов по сравнению с традиционными системами разделения изотопов азота: меньшие величины коэффициентов селективности, меньшая пропускная способность слоя ионообменника. Кроме того, в данных экспериментах также осталась проблема использования больших количеств вспомогательных реактивов.

Несмотря на указанные минусы ионообменных систем, имеется пример использования одной из них во Франции для промышленного производства 200 кг/год ^{10}B (обогащение 92%) и 800 кг/год ^{11}B (обогащение 99%) [14]. В процессе использовались 5 колонн с высотой каждой из них 14 м и диаметром 1.4 м.

Применялась та же техника вытеснительной хроматографии на неподвижном слое ионита, что и в работе [12]. Через слой высокоосновного анионита в OH-форме пропускался раствор $\text{B}(\text{OH})_3$ и происходила сорбция по реакции



Вытеснение осуществлялось 0.6 М раствором HCl по реакции



В головной части зоны накапливался ^{11}B , а в задней части ^{10}B .

Методы адсорбции и хроматографии (вытеснительной и фронтальной) активно развиваются для разделения изотопов водорода в течение многих лет ввиду большой актуальности проблемы. Еще в работе [15] была показана возможность разделения протия и дейтерия методом газовой хроматографии на палладиевой черни, нанесенной на асбест.

В работе [16] сравнивали вытеснительную и фронтальную хроматографию для разделения протия и дейтерия на порошке палладия. В варианте вытеснительной хроматографии в качестве газавытеснителя использовали водород. Определенное количество изотопной смеси газообразных протия и дейтерия вводили в колонку с чистым подготовленным сорбентом при температуре 30°C . Затем через колонку начинали пропускать газообразный природный водород.

Головная фракция выходящего из колонки газа оказывалась обогащена дейтерием. В этом режиме при исходном содержании дейтерия в смеси 5 ат. % на выходе колонки удавалось получить изотопную смесь с концентрацией дейтерия около 65 ат. %, а при исходной концентрации дейтерия 55 ат. % – практически чистый дейтерий.

В работе [17] вытеснительную газовую хроматографию на палладии, нанесенном на α - Al_2O_3 , использовали для получения дейтерия и трития чистотой >98% с целью масштабной переработки тритий-дейтерий содержащих смесей, используемых на экспериментальном термоядерном реакторе JET (Joint European Torus), расположенном в Калхэмском центре термоядерной энергии в Великобритании. Использовали несколько колонок длиной 2.7 м и внутренним диаметром 3.4 см. В качестве вытеснителя использовали протий.

В области разделения стабильных изотопов особо острой и обсуждаемой является проблема разделения изотопов лития из-за недостатков промышленной амальгамной системы (см. табл. 1), заключающихся в использовании больших количеств ртути, а также применении электролитического восстановления лития, что приводит к очень большому энергопотреблению. Поэтому уже десятилетия во всем мире идет поиск более экологичных способов разделения, в том числе с использованием ионообменной и сорбционной хроматографии. Впервые использовать ионообменную хроматографию (на цеолите) для разделения изотопов лития попытались авторы [18] еще в 1937 г., а в 1949 г. в работе [19] исследовали возможность разделения на полимерном синтетическом ионообменнике. В работе [20] впервые исследовали возможности разделения изотопов лития с использованием техники вытеснительной хроматографии на сильнокислотном сульфокатионите. Достаточно однотипные исследования

хроматографического разделения на аналогичных материалах с тех пор не прекращались и продолжают до настоящего времени (здесь упомянем лишь некоторые из них [21-23]). В целом, эти работы показывают, что на синтетических полимерных катионообменниках коэффициенты селективности изотопов лития составляют лишь 1.001-1.0035, очень значительно уступая селективности амальгамной системы (см. табл. 2). Поэтому даже на очень длинном хроматографическом слое не удастся достигать значительных обогащений по изотопу ^6Li . Например, в работе [20] использовали 12 хроматографических колонок диаметром 2.2 см и длиной 100 см каждая, заполненных сильнокислотным сульфокатионитом полистирольного типа с 12% ДВБ. Ионит в первых двух колонках перевели в литиевую форму, сформировав полосу Спеддинга. Вытеснение лития и последовательное перемещение хроматографической полосы в последующие колонны осуществляли пропуском 0.153 М раствора $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$. После того, как полоса прошла по слою ионита в общей сложности 150 м, максимальная степень концентрирования ^6Li в заднем фронте составила лишь 2,0. Ясно, что использование обычных ионообменных смол не позволяет говорить о возможности их использования для промышленного производства изотопов лития ввиду слишком низкой селективности.

Более высокую селективность к изотопам лития проявляют цеолиты. Так в работах [24] показано, что коэффициенты селективности на цеолитах А и Х находятся в пределах 1.015-1.025. Однако практическое использование цеолитов для разделения изотопов лития, тем более промышленное, так и не реализовалось. Препятствием для этого является то, что обеспечить количественное элюирование разделяемых ионов из цеолита с резким фронтом десорбции не удастся.

Помимо цеолитов селективность к изотопам лития исследовали и продолжают исследоваться и на ряде других неорганических материалов с ионообменными свойствами: оксидах марганца с различной кристаллической структурой, сурьмяной кислоте, фосфатах титана, олова, циркония. Коэффициенты селективности на них могут быть на уровне значений для цеолитов, однако какие-либо сведения о возможности их успешного использования для разделения изотопов лития не известны (поэтому здесь ограничимся ссылкой на обзор [25]).

Таким образом, можно констатировать, что хроматографические методы пока не смогли составить существенную конкуренцию традиционным методам разделения стабильных изотопов. Это связано с их периодичностью, необходимостью использовать большие количества вспомогательных реактивов и недостаточно высокой производительностью.

Перспективы дальнейшего использования хроматографических методов для разделения стабильных изотопов

Упомянутые выше «плюсы» сорбционных и хроматографических методов по сравнению с традиционными физико-химическими системами газ-жидкость являются причиной продолжения работ в области разделения стабильных изотопов. Однако ясно, что здесь требуются новые идеи и новые подходы, которые позволяют «вылечить» или «смягчить» их болезни. Приведем примеры таких подходов.

Преимущество хроматографических систем, заключающееся в малых величинах ВЭТС, по сравнению с традиционными системами газ (пар) – жидкость, используемыми при разделении изотопов (см. табл. 1), в сочетании с возможностью организации непрерывного разделения в противоточных колоннах оригинально использовали при концентрировании ^{15}N в работах, выполненных в лаборатории стабильных изотопов МГУ имени М.В.

Ломоносова [26]. Разделение осуществляли в той же химической системе, которая используется в промышленности и включает азотную кислоту и оксид азота. Отличие состояло в том, что азотную кислоту (с концентрацией в интервале 3-16 М) наносили на силикагель. Процесс осуществляли в противоточной установке с непрерывным движением сверху вниз силикагеля с нанесенной азотной кислотой (рис. 4). В нижней части установки в слой силикагеля подавали диоксид серы, который восстанавливал азотную кислоту до оксида азота с резкой реакционной границей. Оксид азота снизу вверх пропускать через слой силикагеля с адсорбированной азотной кислотой.

На рис. 5 приведены зависимости степени обогащения ^{15}N в сечении установки, в котором азотная кислота восстанавливается до оксида азота, в экспериментах с 6 М HNO_3 при различных температурах.

Данному процессу присущи все те же достоинства хроматографических систем по сравнению с традиционными в практике разделения изотопов системами газ-жидкость – малые величины ВЭТС и устойчивость при кратковременной остановке процесса. При относительно небольших нанесениях азотной кислоты на силикагель возможно проводить процесс при температурах значительно ниже температуры ее кристаллизации вплоть до -75°C , за счет чего удастся повысить коэффициент селективности до значений ~ 1.07 . Эксперименты также показали, что увеличение степени обогащения и достижение стационарных степеней разделения происходят весьма быстро. При этом на относительно небольшой разделительной части установки удастся достигать высоких степеней обогащения. Особо также следует отметить, что организация такого процесса существенно проще по сравнению с традиционным промышленным процессом разделения (см. табл.2).

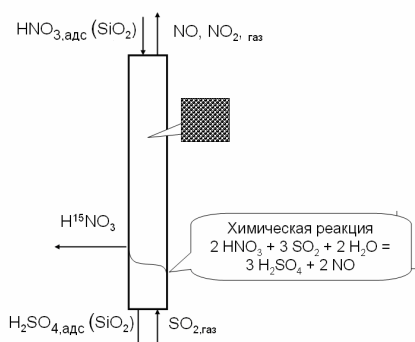
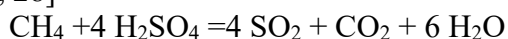


Рис. 4. Схема процесса непрерывного концентрирования ^{15}N в противоточной установке на силикагеле с адсорбированной азотной кислотой.

Fig. 4. Diagram of the process of continuous concentration of ^{15}N in a countercurrent installation on silica gel with adsorbed nitric acid.

Такой процесс может быть удобен в случае возникновения потребности в быстрой наработке азотной кислоты или оксида азота, обогащенного ^{15}N . Важно также отметить, что регенерировать силикагель с сорбированной серной кислотой возможно путем ее восстановления до диоксида серы метаном по реакции [27, 28]



Разделение изотопов водорода фронтальной хроматографией из газовой фазы в противоточных колоннах с движением слоя сорбента изучали в работах [29-31]. Такой вариант хроматографического разделения назван гиперсорбцией.

Движение твердой фазы адсорбента в колонне обычно организуется достаточно сложно. Например, в описанном процессе концентрирования ^{15}N движение слоя адсорбента обеспечивалось шнековым устройством в нижней части колонны, которое может приводить к механическому разрушению адсорбента. Кроме того, движение адсорбента приводит к

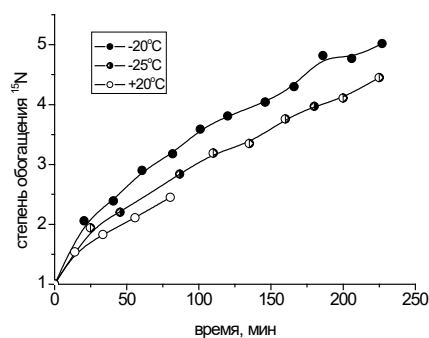


Рис. 5. Зависимости степени обогащения ^{15}N в сечении установки, в котором азотная кислота восстанавливается до оксида азота, в экспериментах с 6 М HNO_3 при различных температурах. Высота разделительной части колонны 34 см.

Fig. 5. Dependences of the degree of enrichment of ^{15}N in the cross section of the installation, in which nitric acid is reduced to nitric oxide, in experiments with 6 M HNO_3 at different temperatures. The height of the dividing part of the column is 34 cm.

некоторому увеличению ВЭТС по сравнению с плотным слоем. Для достижения непрерывности разделения и при этом устранения недостатков сорбционных процессов с движением слоя сорбента, разработаны особые виды хроматографии, которые привлекают внимание и специалистов, работающих в области разделения изотопов.

В работе [32] исследовали разделение изотопов бора с применением достаточно сложной техники аннулярной хроматографии (международное сокращение САС). В этом способе движение жидкой фазы происходит по слою сорбента в форме вертикально расположенного цилиндра, который вращается с небольшой скоростью вокруг оси, и одним расположенным сверху местом питания жидкого раствора, поток которого далее проходит по спирали по слою цилиндра. Перспективы такого способа разделения изотопов бора пока кажутся весьма неясными.

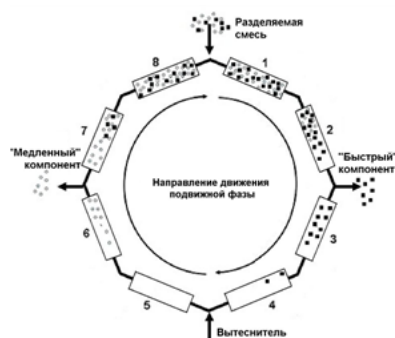


Рис. 6. Схема хроматографического процесса разделения бинарной смеси с использованием техники SMB.

Fig. 6. Diagram of the chromatographic process of binary mixture separation using SMB technique.

Другим более известным способом достижения непрерывности хроматографического разделения является предложенная еще в 1961 году [33] техника «simulated moving bed (SMB)», которую иногда в русскоязычной литературе называют «имитированным противотоком». Идея состоит в том, что процесс разделения по типу вытеснительной хроматографии проводится на неподвижном слое сорбента, представленном несколькими секциями, соединенными между собой в виде петли (рис. 6). На концах полосы разделяемых веществ непрерывно осуществляется отбор очищенных «быстрого» и «медленного» компонентов, а в среднюю часть полосы непрерывно добавляется исходная разделяемая смесь. Тем самым достигается непрерывность процесса разделения.

В установке предусмотрено устройство (ротационный кран) для ввода потока исходной смеси, вывода потока с повышенным содержанием «быстрого» компонента, вывода потока с повышенным содержанием медленного компонента и элюента. При этом по мере развития процесса разделения точки ввода и вывода указанных потоков движутся по петле, «перескакивая» от одной колонны к другой. В таком непрерывном процессе разделения реализуется преимущество использования неподвижного плотного

слоя сорбента, связанное с малыми величинами ВЭТС. Его эффективность подтверждается многими примерами промышленных процессов, таких как разделение органических веществ в нефтехимии, в сахарной промышленности и др. [34].

Исследование применимости SMB процесса для разделения стабильных изотопов на примере концентрирования ^{15}N была предпринята в работе [35]. Использовалась та же ионообменная система, что и в описанном выше опыте Спеддинга. Несмотря на то, что в 6-секционной установке высота каждой колонки составляла всего 6 см, удалось достигнуть 2-х кратного концентрирования ^{15}N , при этом величины ВЭТС в зависимости от скорости подвижной фазы варьировались в пределах 0.7-2.2 см. Дальнейшее развитие данной системы, по-видимому, не проводилось из-за того, что в ней не устраняется проблема использования больших количеств вспомогательных реактивов, в данном случае NaOH или KOH.

Также данная техника исследовалась и для случаев разделения изотопов водорода в парах протий-дейтерий, дейтерий-третий, протий-третий из газовой фазы на палладиевом адсорбенте [36]. В том числе в данной работе приведена информация, что в РФЯЦ ВНИИЭФ (г. Саров) для разделения дейтерий-третиевых смесей использовалась SMB установка

Таблица 3. Коэффициенты селективности при сорбции бинарных смесей диводородов на цеолитах NaA (верхний треугольник) и NaX (нижний треугольник) при 77 К.

Table 3. Selectivity coefficients for sorption of binary mixtures of dihydrogens on zeolites NaA (upper triangle) and NaX (lower triangle) at 77 K.

	H ₂	HD	HT	D ₂	DT	T ₂
H ₂		1.43	1.87	2.42	3.30	4.24
HD	1.40		1.31	1.70	2.31	2.97
HT	1.69	1.21		1.30	1.77	2.27
D ₂	2.12	1.52	1.26		1.37	1.76
DT	2.73	1.95	1.62	1.29		1.29
T ₂	3.38	2.42	1.60	1.60	1.25	

с 12 секциями по 6 см длиной и диаметром 1.5 см, которая позволила наработать большие объемы трития высокой концентрации. С учетом важности проблемы разделения изотопов водорода, развитие техники SMB может иметь большие перспективы.

Эффективный хроматографический процесс разделения изотопов водорода на цеолитах описан в работах [37, 38]. Цеолиты показывают высокую селективность при сорбции смесей изотопо-замещенных газообразных смесей диводородов на цеолитах (таблица 3). При этом диводороды сорбируются в значительных количествах при криогенной температуре жидкого азота и количественно десорбируются при повышении температуры до комнатных значений.

Процесс (рис. 7.) заключается в том, что в колонку с цеолитом при -196°C при открытом входном вентиле и закрытом

выходном вентиле дозируют определенную порцию разделяемой смеси газов. После этого закрывают входной и открывают выходной вентили и постепенно опускают сосуд Дьюара с жидким азотом. При контакте с окружающим теплым воздухом верхняя часть колонки нагревается до комнатной температуры и происходит десорбция газа. Происходит движение температурной границы и движение потока газа в направлении от входа к выходу. Как и в обычной элюентной хроматографии, происходит постепенное разделение и формируются зоны практически чистых компонентов. Примеры разделения показаны на рис. 8 в виде выходных кривых.

В отличие от обычной газовой хроматографии в данном процессе отсутствует вспомогательный газ-носитель. По завершении сбора фракций все операции по-

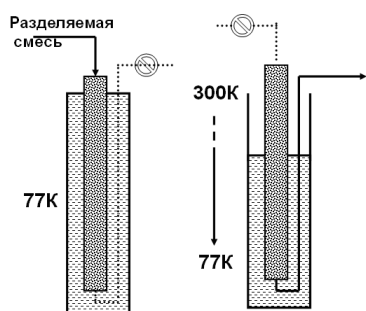


Рис. 7. Схема установки для изотопного криогенно-адсорбционного разделения.

Fig. 7. Scheme of the installation for isotopic cryogenic adsorption separation.

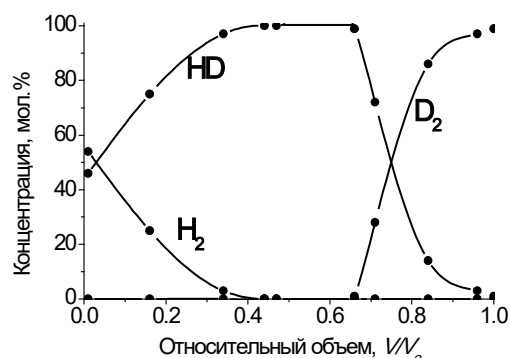


Рис. 8. Концентрирование HD из тройной смеси H₂, HD и D₂ изотопного криогенно-адсорбционного разделения.

Fig. 8. Concentration of HD from a triple mixture of H₂, HD and D₂ isotopic cryogenic adsorption separation.

вторяются. Метод позволяет успешно решать ряд «диводородных» задач. Данным методом впервые в мире получены и аттестованы дейтерий высшей изотопной чистоты (99.9999 ат.% D) и особочистый дейтериеводород (99.98 мол.% HD). Партии изотопночистых дейтерия и дейтериеводорода были переданы в ИЯИ АН СССР (г. Троицк) для использования в ионизаторе с дейтериевой плазмой для мезонной фабрики; в ГЕОХИ как спектральный эталон (HD) для отработки лазерной детекции «водородного дыхания» океана с целью обнаружения атомных подводных лодок. Для ВНИИФТРИ были подготовлены и заполнены две термометрические ячейки для реализации тройных точек дейтерия и дейтериеводорода. Разработаны оригинальные методики изотопного анализа D₂ на уровне чистоты 99.99-99.9999%. Одна из методик газохроматографического изотопного анализа передана в Курчатовский институт.

В рамках Межправительственного англо-российского соглашения по метрологии были проведены работы по подготовке, заполнению особочистым дейтерием и измерению тройных точек D₂ с помощью транспортируемых герметичных термометрических ячеек для новой версии Международной шкалы температур ITS-90. Подготовленные ячейки прошли контроль и показали очень хорошие результаты в Национальных метрологических центрах России (ВНИИФТРИ, пос. Менделеево), в Италии (Институт им. Колонетти, г. Турин) и в Великобритании (Национальная физическая лаборатория, г. Теддингтон). Также этот способ разделения может рассматриваться в плане перспективы его использования для регенерации дейтерий-тритиевого топлива термоядерных реакторов, т.к. в отличие

Список литературы/References

1. Czvet M.S. O novej kategorii adsorbcionny`kh yavlenij i o prilozhenii ix k bio-khimicheskomu analizu. *Trudy` Varshavskogo obshhestva estestvoispy`tatelej, otд. biologii.* 1903; 14: 20-29. (In Russ.)

от рассмотренных выше способов, в нем не используется дорогостоящий палладий.

Заключение

Достоинства применения сорбционных хроматографических методов по сравнению с традиционными физико-химическими системами газ-жидкость заключаются в том, что величины ВЭТС меньше, остановка процесса даже на достаточно длительное время не приводит к фатальному изменению распределения разделяемых компонентов по слою, обычно не требуются особые температурные режимы. В то же время в большинстве случаев эти методы пока не смогли составить существенную конкуренцию традиционным методам разделения стабильных изотопов. Это связано с их периодичностью, необходимостью использовать большие количества вспомогательных реактивов и недостаточно высокой производительностью. Поэтому в проводимых исследованиях по применению хроматографических методов для разделения изотопов стараются решить эти проблемы. Наибольшие успехи были достигнуты при применении адсорбционной хроматографии для разделения смесей диводородов, что находит применение при создании технологий подготовки и регенерации топлива для термоядерного синтеза, получения особо чистых ди-водородов для метрологических исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2. Senchenkova E.M. Mixail Semyonovich Czvet. 1872-1919. AN SSSR. M., Nauka, 1973. 307 s. (In Russ.)

3. Senchenkova E.M. M.S. Czvet – sozdatel` khromatografii. M., Yanus-K. 1997, 440 p. (in Russ.)



4. <http://www.ehp-atom.ru/produkciya/stabilnye-izotopy/>
5. Proizvodstvo izotopnoy konstrukcii <https://www.ecp.ru/activity/nuclear/isotope>
6. Nishizawa K., Watanabe H., Ishino S.I., Shinagawa M. Lithium isotope-separation by cryptand (2B, 2, 1) polymer. *J. Nucl. Sci. Technol.* 1984; 21(2): 133-138.
7. Polevoj A.S. Razdelenie i ispol'zovanie stabil'ny'kh izotopov bora. Itogi nauki i tekhniki. Radioximiya. Yadernaya tekhnologiya. Vol.2: M., VINITI. 1990. 196 p. (in Russ.)
8. Chabak A.F., Polevoj A.S. Izotopy` v reaktorostroenii. In: Izotopy`: svojstva, poluchenie, primenenie. Vol. 2. (Red. Baranov V.Yu.) M. Fizmatlit, 2005: 192. (in Russ.)
9. Baranov V.Yu., Dyad'kin A.P., Malyuta D.D. et al. Lazerny'j razdelitel'ny'j kompleks «Uglerod». 4-ya Vserossiyskaya (mezhdunarodnaya) nauchnaya konferenciya "Fiziko-khimicheskie processy` pri selekcii atomov i molekul". Zvenigorod. 4-8 oktyabrya 1999 g. Sbornik dokladov, CzNIIATOMINFORM: Troiczsk, Moskovskaya oblast`. Tezisy. 11-15. (in Russ.)
10. Andreev B.A., Zel'venskiy Ya.D., Katal'nikov S.G. Razdelenie stabil'ny'kh izotopov fiziko-khimicheskimi metodami. M., Energoatomizdat. 1982. 205 p.
11. Borisevich V.D., Khoroshilov A.V., Gorshkov V.I., Ivanov V.A. Comparative estimation of separation methods for production of highly enriched isotope of nitrogen-15. In: Separation Phenomena in Liquid and Gases. Seventh workshop proceedings. (Ed.: V.D. Borisevich) M. Moscow Engineering Physics Institute. 2000: 218. (In Russ.)
12. Spedding F.H., Powell J.E., Svec H.J. A laboratory method for separating nitrogen isotopes by ion exchange. *J. Am. Chem. Soc.* 1955; 77(23): 6125-6132.
13. Gorshkov V.I., Chumakov V.A., Boeva V.V. Ionoobmennoe razdelenie izotopov azota. *Zhurn. fiz. khimii.* 1968; 12: 3077-3080. (in Russ.)
14. Blum J.M., Marteau S. Separation of boron isotopes. *Energie Nucleaire.* 1972; 14(1): 33-37.
15. Gluekauf E., Kitt A. Hydrogen isotope separation by chromatography. *Proc. of the Int. Symposium on Isotope Separation.* North-Holland Amsterdam, 1957. (Eds.: J. Kistemaker, J. Bigeleisen, A.O. Nier). New York: Wiley-Interscience. 1958: 210-226.
16. Fukada S., Fujiwara H. Comparison of chromatographic methods for hydrogen isotope separation by Pd beds. *J. Chromat. A.* 2000; 898: 125-131.
17. Lässer R., Bell A.C., Bainbridge N., Brennan D., Dörr L., Hemmerich J.L., Knipe S., Stagg R. The preparative gas chromatographic system for jet active gas handling system – tritium commissioning and use during and after DTE1. *Fusion Eng. Design.* 1999.; 47: 301-309.
18. Taylor T.I.; Ure H.C. On the electrolytic and chemical exchange methods for the separation of the lithium isotopes. *J. Chem. Phys.* 1937; 5: 597-598.
19. Gluekauf E., Barker K., Kitt G. Theory of chromatography. 8. The separation of lithium isotopes by ion exchange and of neon isotopes by low-temperature adsorption columns. *Discuss Faraday Soc.* 1949; 7: 199-213.
20. Hagiwara Z., Takakura Y. Enrichment of ⁶Li by ion exchange. *J. Nucl. Sci. Technol.* 1969; 6(3): 153-154.
21. Hagiwara Z. Enrichment of stable isotopes. Theoretical treatment of ion - exchange systems used for lithium isotope separation. *J. Nucl. Sci. Tech.* 1969; 6(9): 508-513.
22. Oi T., Kawada K., Hosoe M., Kakihana H. Fractionation of lithium isotopes in cation-exchange chromatography. *Sep. Sci. Tech.* 1991; 26(10-11): 1353-1375.
23. Mikes J., Durisova J., Jelínek L. Enrichment of lithium isotope ⁶Li by ion exchange resin with specific particle size. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017; 312(1): 13-18.
24. Chumakov V.F., Gorshkov V.I., Tolmachev A.M., Fedorov V.A. O vozmozhnosti ispol'zovaniya sinteticheskix ceolitov dlya razdeleniya izotopov litiya. *Vest. Mosk. un-ta. Khimiya.* 1969; 5: 22-24. (in Russ.)
25. Isupov V.P., Mitrofanova R.P., Chupaxina L.E., Lyaxov N.E., Aleksandrov A.B., Belozеров I.M. Koeffitsienty` razdeleniya izotopov litiya pri ximicheskome izotopnomy obmene. *Khimiya v interesax ustojchivogo razvitiya.* 2001; 9: 183-198. (in Russ.)
26. Bajramov V.T., Tolmachev A.M., Xlebnikov S.G., Fedorova N.N., Afonin V.V., Gorshkov V.I. Sposob razdeleniya izotopov azota. Pat. RF №1443259. 1986. (in Russ.)



27. Tolmachev A.M., Egorov E.H., Razmadze A.A., Kryuchenkova N.G. Termokataliticheskoe vosstanovlenie sernoj kisloty' metanom. *Vest. Mosk. un-ta. Khimiya*. 1999; 40(2): 88-89. (in Russ.)
28. Egorov E.N., Tolmachev A.M., Razmadze A.A., Zueva N.N. Vosstanovlenie sernoj kisloty' metanom v reaktore s dvizhushhimsya sloem katalizatora. *Vest. Mosk. un-ta. Khimiya*. 1999; 40(2): 86-88. (in Russ.)
29. Basmadjian D. The separation of H₂ and D₂ by moving bed adsorption: corroboration of adsorber design equations. *San. J. Chem. Eng.* 1963; 41(6): 269-272.
30. Clayer A., Agneray L., Vandebussche G., Petel P. Preparation des isotopes l'hydrogene par chromatographie en lit mobile. *Z. Anal. Chem.* 1968; 236: 240-249.
31. Andreev B.M., Polevoj A.S. Nepreryvnoe protivotochnoe razdelenie izotopov vodoroda v sisteme «vodorod – palladij». *Zhurn. fizich. Khimii*. 1982; 56: 349-352. (in Russ.)
32. Sağlam G., Özdural A.R. Boron isotopes enrichment via continuous annular chromatography. *Boron*. 2016; 1(1): 20-27.
33. Broughton D.B., Gerhold G.G. Continuous sorption process employing fixed bed of sorbent and moving inlets and outlets. US Patent. 2,985,589. 1961.
34. Ruthven D.M., Ching C.B. Counter-current and simulated counter-current adsorption separation processes. *Chem. Eng. Sci.* 1989; 44(5): 1011-1038.
35. Kruglov A.V., Andreev B.M., Pojidaev Y.E. Continuous isotope separation in systems with solid. II. Separation of nitrogen isotopes with use of ion-exchange resin. *Sep. Sci. Techn.* 1996; 31(4): 471-490.
36. Rozenkevich M.B., Perevezencev M.B. Razdelenie izotopov vodoroda pri vy'sokoj koncentracii tritiya v smesi metodami khromatografii i gipersorbicii. Vzaimodejstvie izotopov vodoroda s konstrukcionny'mi materialami. IHISM'21: Sb. dokladov 7-j Mezhd. konf. i 14-j Mezhd. shkoly' molody'x ucheny'x i specialistov im. A. A. Kurdyumova (Red.: A.A. Yuximchuka). Sarov: FGUP «RFYaCz-VNIIE'F». 2022. 261 p. (in Russ.)
37. Parbuzin V.S., Yakovlev V.A., Lukanov A.A., Leshchev Y.A. Cryoadsorption as universal route to dihydrogens of high and ultra-high individual purity. *Ars Separatoria Acta*. 2003; 2: 84-96.
38. Parbuzin V.S., Yakovlev V.A. MGU-DETRA – mnogocelevaya gazorazdelitel'naya ustanovka dlya polucheniya adsorbiciej vy'sokoobogashenny'x dejteriya i tritiya. *Vestn. Mosk. un-ta. Khimiya*. 2003; 44(5): 299-303. (in Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

В.А. Иванов – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

V.A. Ivanov – Doctor of Chemistry, Professor, Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, minilana@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15.09.2023; одобрена после рецензирования 19.09.2023; принята к публикации 20.09.2023.

The article was submitted 15.09.2023; approved after reviewing 19.09.2023; accepted for publication 20.09.2023.