

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 621.039.33

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ БОРА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. П. И. Иванов<sup>а</sup>, А. В. Хорошилов<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*e-mail: avkhor@inbox.ru

Поступила в редакцию 05.08.2021 г.

После доработки 25.08.2021 г.

Принята к публикации 26.08.2021 г.

Исследованы фазовое и изотопное равновесия двухфазной системы “водный раствор борной и винной кислот – три-*n*-октиламин в *o*-ксилоле” при температуре  $295 \pm 2$  К. Показано, что при концентрации винной кислоты в водном растворе и три-*n*-октиламина в органической фазе по 0.5 М изменение исходного содержания борной кислоты в водной фазе в интервале 0.070–0.75 М приводит к уменьшению коэффициента распределения бора ( $D$ ) от  $120 \pm 21$  до  $1.9 \pm 0.1$ . Одновременно показано, что исследуемая система характеризуется относительно высокими значениями однократного изотопного эффекта ( $\epsilon$ ), лежащими в интервале от  $0.0180 \pm 0.0035$  до  $0.033 \pm 0.0035$  при концентрации  $H_3BO_3$  0.3–0.75 М, соизмеримыми со значениями  $\epsilon$  для наиболее эффективных промышленных технологий, таких как химобменная ректификация  $BF_3 \cdot (CH_3)_2O$  ( $\epsilon = 0.016$ ) и химический изотопный обмен в анизольном способе ( $\epsilon = 0.024$ –0.030).

**Ключевые слова:** изотопы бора, химический изотопный обмен, коэффициент распределения, однократный изотопный эффект, коэффициент обогащения изотопов бора

DOI: 10.31857/S004445372202011X

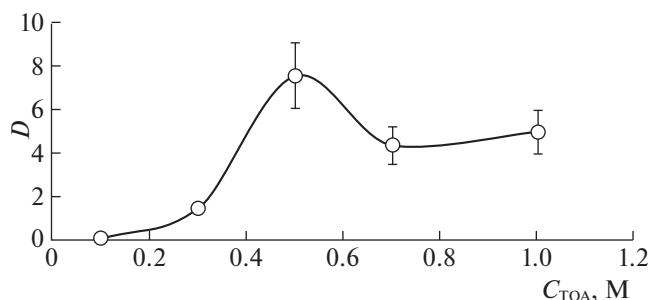
Производство стабильных изотопов бора  $^{10}B$  и  $^{11}B$  базируется на технологиях с применением галогенидов бора, а точнее – трифторида бора  $BF_3$ . Это низкотемпературная ректификация  $BF_3$  [1, 2], химобменная ректификация молекулярного комплекса трифторида бора с диметиловым эфиром  $BF_3 \cdot (CH_3)_2O$  [3, 4] и химический изотопный обмен между газообразным  $BF_3$  и его комплексным соединением с метилфениловым эфиром (анизолом) [5–7]. При этом в лабораториях разных стран мира активно идут исследования, направленные на совершенствование указанных технологий [8–14], переработку  $^{10}B$  в востребованные химические формы [15], а также разработку иных способов разделения [16–19], включая физические [18, 19].

В качестве альтернативного процесса разделения изотопов бора возможен химический обмен между борной (ортоборной) кислотой в виде ее водного раствора и анионом  $B(OH)_4^-$  в анионите (процесс ионного обмена) [20–23]. К сожалению, такой способ основан на химическом обращении потоков фаз и из-за большого расхода реагентов ( $NaOH$ ,  $HCl$ ) не может рассматриваться как экономически конкурентоспособный. Иной вариант ионного обмена – исследуемая в последние годы ионообменная хроматография [24–28], в том чис-

ле ВЭЖХ [27]. Несмотря на экологическую привлекательность вариантов ионного обмена с участием борной кислоты, необходимость применения твердой фазы имеет существенный недостаток – малую пропускную способность по рабочему веществу и, соответственно, малую производительность.

Преодоление указанных недостатков достигается использованием химического изотопного обмена в системе жидкость–жидкость, когда одна фаза представляет собой водный раствор  $H_3BO_3$ , а вторая – ее раствор в органическом растворителе или соединение с дополнительным веществом в неводном растворителе. Первое сообщение о таком способе было опубликовано в 1960 г. по результатам изучения системы “водный раствор  $H_3BO_3$  – изоамиловый спирт”, для которой однократный изотопный эффект составил  $\alpha = 1.0027$  [29]. Близкие значения коэффициента разделения изотопов бора ( $\alpha = 1.005$ –1.007) были получены в ходе изучения системы “ $H_3BO_3$  в воде – трибутилфосфат” [30], отнесенные авторами работы к фазовому изотопному эффекту.

Более высокие значения коэффициента разделения измерены для ряда систем жидкость–жидкость, когда органическая фаза представляла собой вторичные амины – диэтил-, дипропил- и



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента распределения  $D$  бора (в виде борной кислоты) в системе “водный раствор борной и винной кислот – ТОВА в *o*-ксилоле” от концентрации ТОВА в органической фазе.

дибутиламин [31]. Уровень значений  $\alpha$  в указанных системах оказался довольно высок и составил 1.020–1.028, соответствуя процессам химического изотопного обмена. При этом, как отмечают авторы [31], было обнаружено изменение направления концентрирования изотопа  $^{10}\text{B}$ , когда он, в отличие от ранее указанных систем, концентрировался в водной фазе.

Предлагаемая работа посвящена продолжению изучения химического изотопного обмена бора между борной кислотой в водном растворе и ее соединением в органической фазе. Цель работы – определение коэффициента разделения изотопов бора и исследование распределения борной кислоты между фазами при использовании раствора три-*n*-октиламина (ТОВА) в *o*-ксилоле.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы борной кислоты готовили гравиметрическим методом из сухой  $\text{H}_3\text{BO}_3$  квалификации “х.ч.”, измеряя навеску кислоты на электронных весах “Vibra AJH-420 CE” (“Shinko Denshi”, Япония) с точностью  $1 \times 10^{-3}$  г и растворяя борную кислоту в свежеприготовленной дистиллированной воде. Аналогичным образом в водный раствор вводили транспортный агент – винную кислоту (рацемическая смесь *D*- и *L*-изомеров квалификации “ч.д.а.”) – для переноса  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в органическую фазу. Последнюю готовили объемным методом, растворяя три-*n*-октиламин (ТОВА) квалификации “ч” в *o*-ксилоле квалификации “ч.д.а.”. Приготовленные растворы приводили в контакт при комнатной температуре ( $295 \pm 2$  К), интенсивно перемешивали до образования эмульсии и выдерживали до полного расслоения фаз (время контактирования составляло 24 ч). По окончании времени контактирования фазы разделяли в делительной воронке и отбирали пробы каждой из фаз для дальнейшего определения количественного содержания бора и его изотопного анализа.

Определение концентрации бора выполняли спектрофотометрическим методом на двухлучевом сканирующем спектрометре УФ-Вид-диапазона GBC Cintra 303 (Cintra; Австралия) по методике [32], а изотопный состав измеряли относительно стандарта “SRM 951” (NBS; США) на масс-спектрометре аргонной индуктивно связанной плазмы “XSeries 2” (“Thermo Scientific”, США) в режиме *peak jumping* с использованием методики [33]. Для исходной и равновесной водных фаз значение pH измеряли pH-метром “Анион 4100” (“Инфраспек-Аналит”; РФ) с комбинированным pH-электродом “ЭСК-10601/7” и датчиком температуры “ДТ 1” в режиме автоматической температурной коррекции.

Для выбора концентрации амина в *o*-ксилоле изучали распределение борной кислоты в исследуемой системе (рис. 1). Согласно результатам выполненных экспериментов, в дальнейших исследованиях концентрация ТОВА в *o*-ксилоле составила 0.5 М.

Результаты изучения фазового равновесия в системе “водный раствор борной и винной кислот – ТОВА в *o*-ксилоле” при соотношении объемов фаз  $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$  и варьировании исходной концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  представлены в табл. 1 как средние значения трех серий экспериментов. Полученные значения концентрации борной кислоты в равновесных водной и органической фазах описываются уравнением:

$$C_{\text{орг}}^* = 0.0726 \ln C_{\text{вод}}^* + 0.6324 \quad (1)$$

(с коэффициентом корреляции  $r = 0.9296$ ) и в исследованном диапазоне равновесных концентраций свидетельствуют о возможном образовании ассоциатов в органической фазе и достижении ее насыщения бором (борной кислотой). Кроме того, как следует из табл. 1, значения коэффициента распределения бора во всем исследованном интервале равновесных концентраций  $D > 1$ , что при разделении изотопов бора должно позволить использовать меньший объем органической фазы по сравнению с объемом водной. Так, например, при наибольшем значении исходной концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в водном растворе  $C_{\text{вод}}^* = 0.75 \pm 0.01$  М, практически равной растворимости борной кислоты в воде при комнатной температуре, коэффициент распределения бора близок к двум ( $D = 1.9 \pm 0.1$ ) и более чем на порядок величины превосходит наибольшие значения  $D$ , характерные для ранее изученных систем с вторичными аминами [31].

Результаты изотопного анализа бора в равновесных водной и органической фазах на примере рассматриваемой системы с исходными концентрациями  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в водной фазе, равными 0.3, 0.5 и 0.75 М, выраженные в виде изотопных отноше-

**Таблица 1.** Фазовые характеристики двухфазной системы “водный раствор борной и винной кислот – ТОА в *o*-ксилоле” при концентрации 0.5 М ТОА в *o*-ксилоле

Исходная водная фаза		Равновесная водная фаза		Равновесная органическая фаза	<i>D</i>
$C_{\text{вод}}^0$ , М	pH ± 0.05	$C_{\text{вод}}^*$ , М	pH ± 0.05	$C_{\text{орг}}^*$ , М	
0.0700 ± 0.0010	1.30	0.00058 ± 0.00010	1.87	0.069658 ± 0.000075	(12.0 ± 2.1) × 10
0.1500 ± 0.0021	1.11	0.0026 ± 0.0013	2.00	0.1479 ± 0.0013	(5.7 ± 2.8) × 10
0.3000 ± 0.0042	0.98	0.0055 ± 0.0032	2.12	0.296 ± 0.018	(5.3 ± 2.4) × 10
0.4000 ± 0.0056	0.94	0.0138 ± 0.0027	2.22	0.3877 ± 0.0027	28.1 ± 5.5
0.5000 ± 0.0071	0.91	0.058 ± 0.012	2.32	0.444 ± 0.012	7.6 ± 1.6
0.6000 ± 0.0085	0.85	0.1258 ± 0.0091	2.32	0.4761 ± 0.0091	3.78 ± 0.34
0.750 ± 0.011	0.81	0.263 ± 0.013	2.23	0.490 ± 0.013	1.87 ± 0.10

**Таблица 2.** Результаты изотопного анализа бора в двухфазной системе “водный раствор борной и винной кислот – ТОА в *o*-ксилоле” при концентрации ТОА в *o*-ксилоле 0.5 М

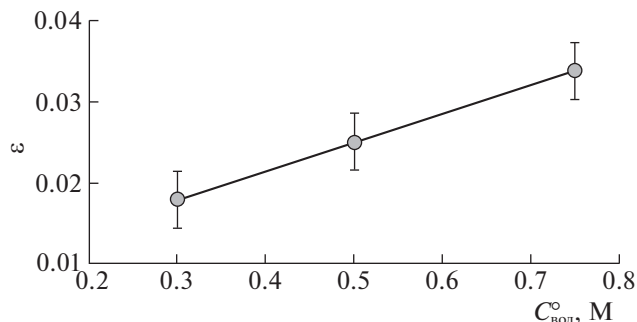
$C_{\text{вод}}^0$ , М	$R_{\text{вод}}^*$	$[^{10}\text{B}]_{\text{вод}}^*$ , ат. %	$R_{\text{орг}}^*$	$[^{10}\text{B}]_{\text{орг}}^*$ , ат. %
0.3000 ± 0.0042	4.1504 ± 0.0098	19.416 ± 0.046	4.077 ± 0.011	19.697 ± 0.051
0.5000 ± 0.0071	4.1636 ± 0.0098	19.366 ± 0.046	4.062 ± 0.011	19.756 ± 0.051
0.750 ± 0.011	4.1627 ± 0.0097	19.370 ± 0.045	4.027 ± 0.010	19.894 ± 0.051

ний  $R = [^{11}\text{B}]/[^{10}\text{B}]$  и концентраций изотопа  $^{10}\text{B}$ , представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что изотоп  $^{10}\text{B}$  концентрируется в органической фазе, причем, чем выше концентрация борной кислоты в исходном водном растворе, тем больше разность между концентрациями изотопа  $^{10}\text{B}$  в равновесных органической и водной фазах.

Результаты определения коэффициента обогащения изотопов бора в исследуемой системе

$$\varepsilon = \alpha - 1, \quad (2)$$

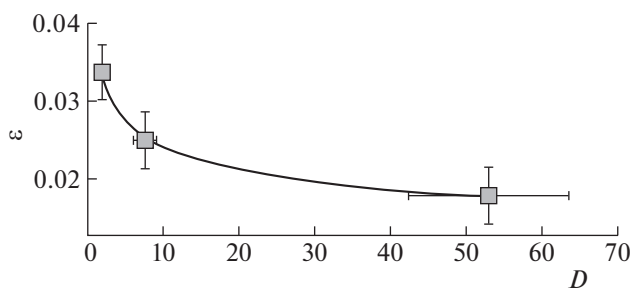
**Рис. 2.** Коэффициент обогащения изотопов бора в системе “водный раствор борной и винной кислот – ТОА в *o*-ксилоле” в зависимости от исходной концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в водной фазе  $C_{\text{вод}}^0$ .

где  $\alpha$  – однократный коэффициент разделения изотопов бора, представляющий собой отношение изотопных отношений для равновесных водной и органической фаз

$$\alpha = R_{\text{вод}}^*/R_{\text{орг}}^* = \frac{[^{10}\text{B}]_{\text{орг}}}{[^{10}\text{B}]_{\text{вод}}} \left( \frac{100 - [^{10}\text{B}]_{\text{орг}}}{100 - [^{10}\text{B}]_{\text{вод}}} \right), \quad (3)$$

представлены на рис. 2 и 3, первый из которых отражает влияние на  $\varepsilon$  исходной концентрации борной кислоты в водной фазе  $C_{\text{вод}}^0$ , а второй – коэффициента распределения бора  $D$ .

Как видно из представленных результатов, изотопный обмен в системе “водный раствор борной и винной кислот – ТОА в *o*-ксилоле” ха-

**Рис. 3.** Коэффициент обогащения изотопов бора в системе “водный раствор борной и винной кислот – ТОА в *o*-ксилоле” в зависимости от коэффициента распределения бора (борной кислоты)  $D$ .

рактируется относительно высокими значениями однократного изотопного эффекта, лежащими в интервале  $\epsilon$  от  $0.0180 \pm 0.0035$  до  $0.0330 \pm 0.0035$ , что соизмеримо со значениями  $\epsilon$  для наиболее эффективных промышленных технологий, а именно,  $\epsilon = 0.016$  для условий химобменной ректификации комплексного соединения трифторида бора с диметиловым эфиром  $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$  [3, 4] или  $\epsilon = 0.024$  в анизольном способе химического обмена при температуре 323 К [5–7]. При этом коэффициент обогащения изотопов бора линейно возрастает с увеличением исходной концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , что аппроксимируется выражением

$$\epsilon = 0.0351C_{\text{вод}}^0 + 0.0075 \quad (4)$$

с высоким значением коэффициента корреляции  $r = 0.9999$ , а зависимость  $\epsilon$  от коэффициента распределения носит степенной характер

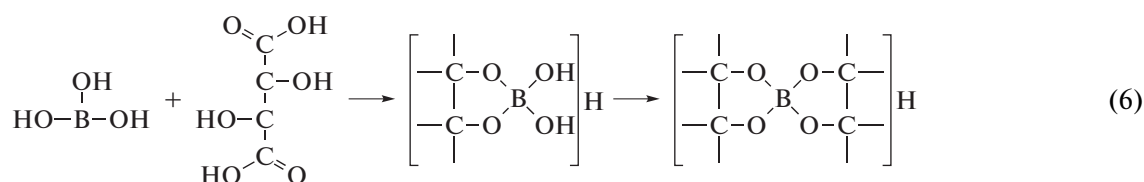
$$\epsilon = 0.03752D^{-0.187} \quad (5)$$

при  $r = 0.9981$ .

В наиболее интересной с практической точки зрения области концентраций борной кислоты ( $C_{\text{вод}}^0 \approx 0.75 \text{ M}$ ) и, соответственно, значений коэффициента распределения бора ( $D \approx 1.9 \pm 0.1$ ), однократный коэффициент разделения изотопов этого элемента стремится к  $\alpha = 1 + \epsilon = 1.03$ .

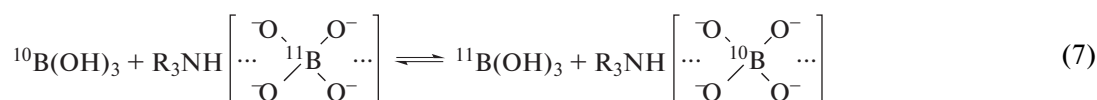
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение винной кислоты (ВК) в исходный водный раствор  $\text{H}_3\text{BO}_3$  позволило существенно увеличить коэффициент распределения бора в исследуемой системе по сравнению с результатами без применения ВК [34]. Введение такой добавки, представляющей собой оксикарбоновую кислоту, приводит к ее взаимодействию с борной кислотой с образованием комплексного соединения в виде тетраэдра с центральным атомом бора:

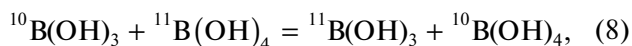


и далее к образованию комплексной соли три-*n*-октиламмония (аминокомплекса) в органической фазе.

Изотопный обмен в рассматриваемом случае протекает по реакции



с концентрированием  $^{10}\text{B}$  в органической фазе, как и в большинстве реакций изотопного обмена [1–7]. Относительно высокие значения однократного изотопного эффекта объясняются различным состоянием атома бора в обменивающихся соединениях, т.е. его трех- и четырехкоординированным состояниями. При этом теоретическое рассмотрение соответствующего изотопного эффекта в виде константы равновесия  $K_{10-11}$  обменной реакции



выполненное применительно к ионообменным процессам [22], привело к весьма близким по уровню значениям изотопного эффекта. Так, в интервале температур 288.1–313.1 К расчетные значения константы равновесия реакции (6) составили 1.0199–1.0187 соответственно, а при 298.1 К значение  $K_{10-11}$  оказалось равным 1.0194.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nettley P.T., Cartwright D.K., Kronberger H.* // Int. Symp. on Isotope Separation. Amsterdam: North-Holl. Pub. Co., 1958. P. 385–407.
2. *Амирханова И.Б., Асатиани П.Я., Борисов А.В. и др.* // Атомная энергия. 1967. Т. 23. № 4. С. 336.
3. *Conn A.L., Wolf J.E.* // Ind. Eng. Chem. 1958. V. 50. № 9. P. 1231.
4. *Бондаренко Б.Р., Власенко В.А., Гвердцители И.Г. и др.* // Isotopenpraxis. 1967. V. 3. № 3. P. 97.
5. *Панченков Г.М., Моисеев В.Д., Макаров А.В.* // Докл. АН СССР. 1957. Т. 112. № 4. С. 659.
6. *Palko A.A.* // Ind. Eng. Chem. 1959, V. 51. № 2. P. 121–124.

7. Волощук А.М., Джигжийивили Ш.И., Кательников С.Г. и др. // Производство изотопов: Сб. статей. М.: Атомиздат, 1973. С. 443.
8. Katalnikov S.G., Ivanov V.A. // Separation Science and Technology. 2001. V. 36. № 8&9. P. 1737.
9. Khoroshilov A.V., Sizov A.P. / 7<sup>th</sup> International Conference on Isotopes. 4–8 September, 2011, Moscow. The Collection of Abstracts, 2011. P. 46.
10. Хорошилов А.В., Сизов А.П., Мошняга А.В. // Перспективные материалы. Спец. вып. № 14. 2013. С. 395.
11. Abdollahi M., Ahmadi S.J. // Chemical Engineering and Processing, 2014. V. 76. P. 26.
12. Huang Y., Cheng S., Xu J., Zhang W. // The Second SREE Conference on Chemical Engineering. Procedia Engineering . 2011. V. 18. P. 151.
13. Wu X., Bai P., Guo X., He N. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014. V. 300. P. 897.
14. Zhou F., Zhang J., Fu T., Bai P., Guo X. // Ibid. 2018. V. 316. P. 587.
15. Hu X., Zeng J., Xiao N., Hu S. // Nuclear Science and Technology, 2018. V. 6. № 2. P. 35.
16. Ownby P.D. // Journal of Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 466.
17. Хорошилов А.В., Степанов А.В., Лизунов А.В., Зернова Е.В. // Перспективные материалы. Спец. вып. № 8. 2010. С. 258.
18. Токманцев В.И., Палкин В.А. // Атомная энергия. 2017. Т. 123. № 1. С. 40.
19. Wang Y.B., Pei G., Jiang D.J., Zhou M.S. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. 1696/ 012006.
20. Urgel M.M., Iglesias J. et al. // J.E.N. 150-DQ/1 51. Madrid, 1965. 15 p.
21. Blum J.M., Marteau S. // Energie Nucleare. 1972. V. 14. № 1. P. 33.
22. Kakihana H., Kotaka M., Satoh S. et al. // Bull. Chem. Soc. of Japan. 1977. V. 50. № 1. P. 158.
23. Sakuma Y., Aida M., Okamoto M., Kakihana H. // Ibid. 1980. V. 53. № 7. P. 1860.
24. Tsukamoto T., Oi T. et al. // Isotopenpraxis. 1991. V. 27. № 2. P. 90.
25. Sonoda A., Makita Y., Hirotsu T. // Journal of Nuclear Science and Technology. 2006. V. 43. № 4. P. 437.
26. Zhou L., Wu K., Qin W. et al. // Science China Chemistry. 2015. V. 58. P. 1187.
27. Musashi M., Oi T., Matsuo M., Nomura M. // Chromatography A. 2008. V. 1201. № 1. P. 48.
28. Gonca Saglam, Ahmet R. Özduval // Boron. 2016. V. 1. № 1. P. 20.
29. Кузнецова Е.М., Панченков Г.М., Филиппова Р.С., Малахов В.Ф. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 10. С. 2370.
30. Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. // Journal of Physics: Conference Series, 2018, 1099/ 012006. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1099/1/012006>
31. Ivanov P.I., Khoroshilov A.V., Pyanin D.V. // Ibid. 2020. 1696 / 012017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1696/1/012017>
32. Иванов П.И., Хорошилов А.В., Гарипова Л.Х., Макавеева К.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 6. С. 86.
33. Хорошилов А.В., Силакова Е.Л., Иванов П.И. // Там же. 2015. Т. 29. № 6. С. 56.
34. Демин С.В., Жилов В.И., Цивадзе А.Ю. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 705.