

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

**ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА
УГЛЕРОДА В ГАЗООБРАЗНОМ CO₂ ПРИ ЕГО КОНТАКТЕ
С ЖИДКИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ МАТРИЦАМИ**

**PECULARITIES OF CARBON ISOTOPIC COMPOSITION IN GASEOUS
CO₂ AT ITS CONTACT WITH LIQUID ORGANIC MATRIX**

**А.В. Хорошилов*, С.А. Чередниченко, И.Е. Любельская, Тун Ко У
A.V. Khoroshilov*, S.A. Cherednichenko, I.E. Lubelskaya, Htun Ko U**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: диоксид углерода, изотопный анализ, углерод-13, пробоподготовка
KEY WORDS: carbon dioxide, isotopic analysis, carbon-13, sample preparation

РЕЗЮМЕ: Во избежание ошибок определения изотопного состава углерода в газообразном CO₂ после его контакта с органическими матрицами, включающими *n*-дибутиламин (*n*-ДБА) и органический растворитель (октан, ацетонитрил), исследовано влияние нескольких способов очистки парогазовой смеси перед масс-спектрометрическим анализом диоксида углерода. Установлено, что процесс очистки диоксида углерода, скорее всего, обусловлен необходимостью разрушения образующегося в газопаровой фазе аминок комплекса *n*-ДБА с CO₂, а наилучшие результаты присущи двум методам: адсорбции газопаровой смеси на активированном угле при повышенной температуре после его предварительного прогрева и вакуумирования и абсорбции газопаровой смеси водным раствором перхлората меди Cu(ClO₄)₂·6H₂O. Показано, что в последнем случае имеет место зависимость наблюдаемой концентрации ¹³C от концентрации перхлората меди в растворе. Наиболее высокая степень очистки, достаточная для изотопного анализа углерода в виде CO₂, достигается при контакте парогазовой смеси с 0,85 М раствором Cu(ClO₄)₂·6H₂O при температуре 70 °С.

ABSTRACT: In order to avoid errors in determining the isotopic composition of carbon in gaseous CO₂ after its contact with organic matrices,

which include *n*-dibutylamin (*n*-DBA) and an organic solvent (octane, acetonitrile), the influence of several ways of cleaning a vapor-gas mixture before mass spectrometric analysis of the carbon dioxide were investigated. It was found that the purification of carbon dioxide is necessary most likely for destruction of *n*-DBA complex with CO₂, formed in the gas-vapor phase, and two methods are characterized by the best results: the adsorption of gas-vapor mixture on activated carbon at an elevated temperature after preheating and vacuuming, and the removal of gas-vapor mixture of aqueous solution of copper perchlorate, Cu(ClO₄)₂·6H₂O. We showed that in the latter case the observed concentrations of the ¹³C depend from concentration of copper perchlorate in the solution. The highest degree of purification sufficient for isotopic analysis of carbon in the form of CO₂ is achieved by contact of gas-vapor mixture with 0.85 M solution of Cu(ClO₄)₂·6H₂O at a temperature of 70 °C.

ВВЕДЕНИЕ

Более тяжелый стабильный изотоп углерода ¹³C широко используется в клинической медицине при диагностике заболеваний желудочно-кишечного тракта (например, обнаружение бактерии *Helicobacter pylori*), болезней печени, обмена веществ и эндокринных заболеваний (Гришина и др., 2005) а также в ЯМР-томографии головного мозга. Концентрирование ¹³C от его природно-

* Адрес для переписки: Хорошилов А.В.; РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20; e-mail: avkhor@inbox.ru

го уровня $\approx 1,08\%$ ат. (Rosman et al., 1997) до товарной концентрации 95% ат. и более осуществляется низкотемпературной ректификацией оксида углерода CO как в России, так и за рубежом (Зельвенский, 1997; Абалин и др., 2003; Андреев и др., 2003). Иной процесс получения ^{13}C , основанный на методе химического изотопного обмена между газообразным CO_2 и его аминоккомплексами в жидкой матрице (Agraval, 1971; Озиашвили и др., 1977; Takeshita et al., 1989; Axente et al., 1990; Хорошилов и др., 2004), может быть реализован при близкой к комнатной температуре, а потому не требует затрат жидкого азота ($55\text{--}80$) т на 1 кг ^{13}C , как это имеет место при ректификации CO (Зельвенский и др., 1999). Кроме того, указанный процесс может быть использован и для извлечения радиоактивного углерода ^{14}C из газифицированного графита остановленных ядерных реакторов как с целью очистки CO_2 , так и концентрирования ^{14}C во избежание его попадания в атмосферу, что устраняет многие недостатки переработки облученного графита (Бушуев и др., 2003; Цыганов и др., 2007).

Важное место при исследовании практической значимости указанного метода занимает выбор состава жидкой матрицы — пары амин-растворитель и определение их новых сочетаний (Хорошилов и др., 2004; Хорошилов и др., 2010). Выполняемые нами экспериментальные исследования включают изучение, например, эффективности использования жидкой матрицы, состоящей из дибутиламина нормального строения (н-ДБА) и ацетонитрила (CH_3CN) (Хорошилов и др., 2010; Любелская и др., 2009; Тун Ко У и др., 2009). Исследование эффективности процесса разделения изотопов углерода предусматривает необходимость измерения изотопного состава этого элемента — определение концентрации ^{13}C , причем, как в случае разделения стабильных изотопов (^{12}C — ^{13}C), так и при исследовании извлечения и концентрирования радиоактивного ^{14}C , когда ^{13}C выступает в роли меченого атома.

Изотопный анализ углерода выполняется методом масс-спектрометрии CO_2 , но контактирующая с диоксидом углерода исходная жидкая фаза, представляющая собой раствор первичного или вторичного амина в органическом растворителе (например, диэтиламин-толуол (Хорошилов и др., 2004) или дибутиламин-октан (Озиашвили и др., 1977), может оказывать влияние на результаты анализа из-за наличия в газовой фазе паров ее компонентов, и, как следствие, наложения масс-спектров последних на масс-спектр CO_2 .

В связи с этим задача настоящей работы состояла в исследовании влияния матриц н-ДБА — CH_3CN и н-ДБА — октан (C_8H_{18}) на масс-спектрометрическое определение концентрации ^{13}C в диоксиде углерода и определении необходимых условий пробоподготовки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Масс-спектрометрический анализ исходного диоксида углерода и CO_2 , находившегося в контакте с жидкой матрицей, проводился на масс-спектрометре МИ-1309 по ионным пикам CO_2^+ с массовыми числами 44 и 45 с учетом наличия двух разновидностей молекул ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$) в массе 45 из-за наличия противоположно направленного (по сравнению с углеродом) изотопного эффекта для кислорода.

Для приготовления насыщенных компонентами матрицы проб CO_2 использовалась равновесная термостатируемая ячейка, в которую помещали исходную жидкую матрицу н-ДБА — CH_3CN или н-ДБА — C_8H_{18} с концентрацией амина ($3 \pm 0,13$) М и уравнивали ее с газообразным диоксидом углерода природного изотопного состава при температуре 293 К. Образцы газа на изотопный анализ в количестве $2\text{--}3\%$ об. от общего объема газа в ячейке отбирали в стеклянные герметичные ампулы, используя вакуумируемую систему отбора проб.

В связи с тем, что экспериментальные противоточные установки для разделения изотопов легких элементов, как правило, имеют несколько десятков теоретических ступеней разделения (ТСР) n , а однократный коэффициент разделения α изотопов углерода в системах CO_2 — аминоккомплексы CO_2 в органическом растворителе находятся в интервале $1,005 < \alpha < 1,012$ (Хорошилов и др., 2004), в условиях безотборного режима работы установки необходимо иметь возможность надежно фиксировать значения степени разделения $K = x_B / x_F = \alpha^n$, при $n \approx 25\text{--}30$ равные $1,13\text{--}1,81$. Это означает, что по отношению к исходной природной концентрации ^{13}C в чистом CO_2 $x_F = 1,13 \pm 0,03\%$ ат. (в условиях наших экспериментов), $x_B = K \cdot x_F$ будет находиться в интервале $x_B = (1,285\text{--}2,058)\%$ ат. и требуемая точность измерения этого параметра (при условии, что ошибка определения K не превысит $\pm 10\%$ отн.) должна соответствовать интервалу $\pm (0,09\text{--}0,14)\%$ ат. Таким образом, для вышеуказанных условий допустимое отклонение измеренного значения x_F в CO_2 , находившегося в контакте с жидкой матрицей, может находиться в интервале $(1,12\text{--}1,23)\%$ ат. ^{13}C , что определяет требования к процессу очистки диоксида углерода от паров органических компонентов матрицы. При этом целесообразно не использовать стадии хроматографического разделения компонентов смеси, как это имеет место при определении вариации изотопного состава углерода, например, при идентификации происхождения углеродсодержащих наркотических веществ (Галимов и др., 2004).

Для целей очистки CO_2 от компонентов матрицы могут быть использованы как химические реагенты, так и сорбенты различной природы (ад- и абсорбенты), причем для их применения необ-

ходимо определение оптимальных условий очистки газа (температура, концентрация реагентов в растворе, масса твердых сорбентов, давление газа, время контакта).

В результате серии предварительных экспериментов было показано, что процесс очистки диоксида углерода, скорее всего, обусловлен необходимостью разрушения образующегося в газопаровой фазе аминокомплекса *n*-ДБА с CO_2 , а наилучшие результаты с точки зрения концентрации ^{13}C присущи двум методам: адсорбции газопаровой смеси на твердых сорбентах (цеолит, силикагель, активированный уголь) после их предварительного прогрева и вакуумирования и абсорбции газопаровой смеси водным раствором перхлората меди $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При этом в ходе отработки методик варьировали количество адсорбента, температуру процесса, концентрацию используемых растворов перхлората меди.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция на цеолите и силикагеле

Наиболее показательные результаты очистки CO_2 с использованием твердой фазы приведены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 следует, что наилучшие результаты очистки диоксида углерода достигнуты при сорбции на активированном угле при повышенной температуре. Тем не менее отклонение наблюдаемой концентрации ^{13}C от исходного значения $x_F = 1,13_7 \pm 0,03_1\%$ ат. составляет почти 12% отн., что превосходит допустимый интервал отклонений.

Абсорбция водными растворами перхлората меди

Результаты измерения наблюдаемой концентрации ^{13}C в CO_2 при использовании в качестве абсорбента перхлората меди приведены на рисунке 1.

Таблица 1. Условия и результаты очистки диоксида углерода после контакта с матрицей *n*-ДБА – CH_3CN

Сорбент	Температура сорбции, °С	Прочие операции	Наблюдаемая концентрация ^{13}C , % ат.	Отклонение от $x_F \Delta$, % отн.
Силикагель	– 196	Отбор CO_2 при комнатной температуре	$2,42 \pm 0,25$	113
Цеолит	– 196		$1,56 \pm 0,12$	37,2
Цеолит	70	Конденсация CO_2 жидким N_2	$1,51 \pm 0,48$	32,8
Активированный уголь	70		$1,27 \pm 0,06$	11,7

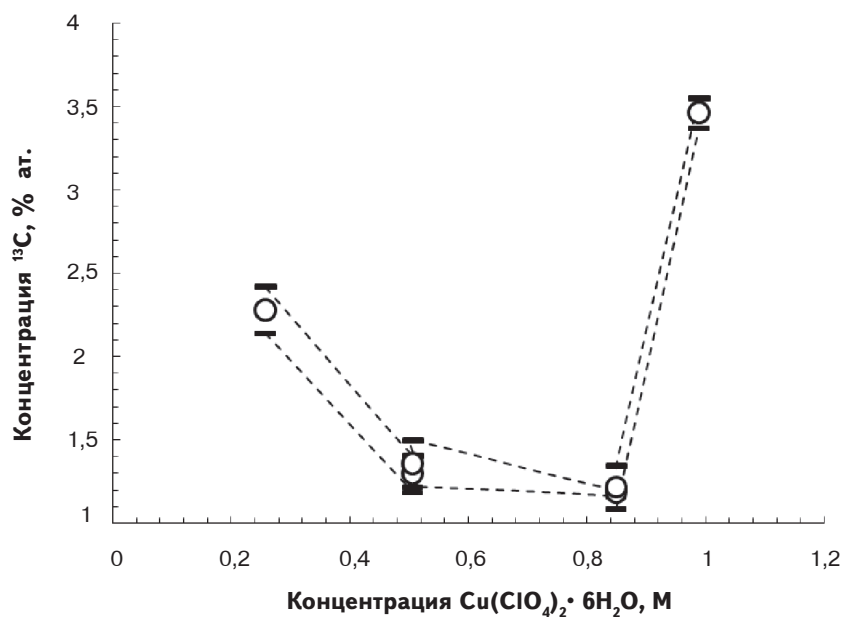


Рис. 1. Изменение наблюдаемой концентрации ^{13}C в CO_2 , уравновешенном с матрицей *n*-ДБА в октане и контактировавшим с абсорбентом – раствором перхлората меди при температуре 70 °С, в зависимости от концентрации абсорбента

Как следует из представленных данных, при температуре 70 °С (время контакта составляло ≈ 15 мин) значение наблюдаемой концентрации ¹³С на границах исследованного интервала изменения концентрации абсорбента равно 2,28 ± 0,14% ат. и 3,46 ± 0,09% ат. при концентрации Cu(ClO₄)₂·6H₂O 0,257 М и 0,99 М соответственно. При этом зависимость имеет минимум при концентрации раствора перхлората меди 0,85 М. При указанной концентрации раствора абсорбента отклонение наблюдаемой концентрации ¹³С, равное 1,19 ± 0,03% ат., от исходного значения x_F минимально (< 5% отн.), соответствует заданному диапазону допустимых отклонений и при этом достаточно хорошо воспроизводится (рис. 2).

При нагревании раствора будут происходить конкурирующие процессы разрушения ассоциатов с последующим образованием новых, более прочных связей по реакции гидратов н-ДБА с ионокомплексобразователем на границе пар—жидкость или в объеме жидкости

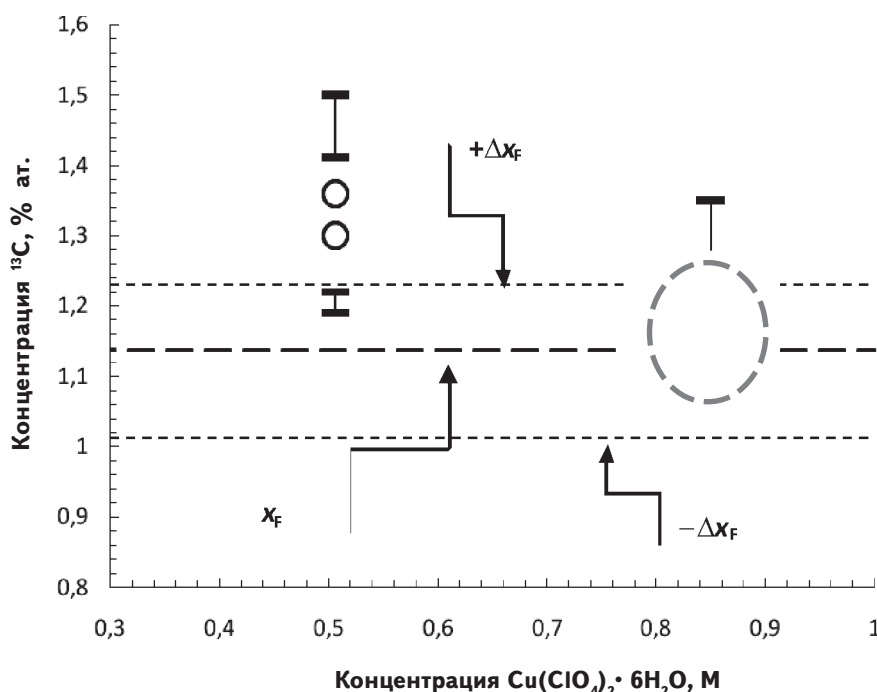
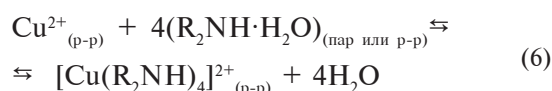
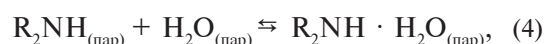
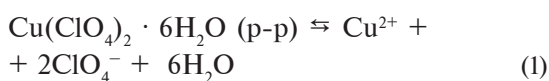
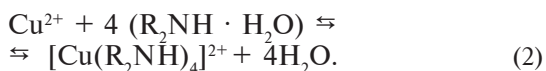


Рис. 2. Воспроизводимость результатов измерения наблюдаемой концентрации ¹³С при использовании в качестве абсорбента раствора перхлората меди и сравнение полученных данных с заданным значением x_F

Полученные результаты очистки CO₂ от его ассоциатов с амином могут быть интерпретированы следующим образом. При взаимодействии с н-ДБА процесс образования комплекса с раствором Cu(ClO₄)₂·6H₂O отвечает реакциям ионной диссоциации соли



и реакции комплексообразования с гидратом н-ДБА (Лидин и др., 2000)



Комплексообразование сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса $\Delta G^\circ = (\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ) < 0$, связанной с константой устойчивости K_{уст} уравнением $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{уст}$, что определяет связь константы с изменением энтальпийного и энтропийного факторов. Если пренебречь энтропийным фактором (т.е. влиянием процессов сольватации/десольватации, вносящими главный вклад в изменение энтропии), то величина энтальпии $\Delta H^\circ \approx \Delta G^\circ$ процесса комплексообразования с ионом Cu²⁺ будет иметь большое по модулю отрицательное значение, что и определяет приводящее к очистке диоксида углерода связывание н-ДБА в водорастворимую и остающуюся в жидкой фазе соль.

Необходимо отметить, что наблюдаемое отклонение измеренного и контрольного значений концентрации ^{13}C (< 5% отн.) достаточно для изотопного анализа углерода при разделении его изотопов в условиях умножения однократного эффекта разделения α . Однако для экспериментального измерения коэффициента разделения изотопов углерода представленная методика требует определения более оптимальных условий очистки диоксида углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для целей масс-спектрометрического изотопного анализа углерода в виде CO_2 , находившегося в контакте с жидкой матрицей, включающей н-ДБА, разработана методика пробоподготовки, заключающаяся в абсорбции паров амина водным раствором перхлората меди $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующей выдержкой при температуре 70 °С. Предложенная методика может быть использована при проведении экспериментов по разделению изотопов углерода (^{12}C — ^{13}C) в противоточных установках с числом ТСР $n = 25$ –30 и более.

ЛИТЕРАТУРА

- Абалин А.С., Бабичев А.П., Герасимов О.Ю., Гнидой И.П., Григорьев Г.Ю., Дыма К.А., Дятлов А.А., Пешков А.Т., Керсновский Д.А., Комиссарова Н.В., Степанов В.В., Суренков Р.А., Устинов А.Л.* Комплекс по разделению изотопов углерода методом криогенной ректификации CO // VIII Всероссийская (международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». Сб. докл. М.: ЦНИИАтоминформ, 2003. С. 156–159.
- Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В.* Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
- Бушув А.В., Алеева Т.Б., Петрова Е.В., Зубарев В.Н., Николаев А.Г., Семенов В.Г., Силин Б.Г., Дмитриев А.М.* Возможность утилизации отработавших графитовых втулок реакторов Сибирского химического комбината путем сжигания // Атомная энергия. 2003. Т. 94, № 2. С. 130–138.
- Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Кульбачевская Е.В., Голявин А.В.* Идентификация географического места происхождения наркотических веществ на основе изотопного анализа углерода и азота // Масс-спектрометрия. 2004. Т. 1, Вып. 1. С. 1–8.
- Гришина В.Г., Невмержицкий В.И., Свирицкий Е.Б.* Изотопный тест дыхания // Изотопы: свойства, получение, применение. В 2-х т. Т. 2. / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005. С. 465–483.
- Зельвенский Я.Д.* Разделение изотопов низкотемпературной ректификацией. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1998. 208 с.
- Зельвенский Я.Д., Хорошилов А.В.* Получение стабильных изотопов углерода криогенной ректификацией оксида углерода // Химическая промышленность. 1999. Т. 4, Вып. 229. С. 25–31.
- Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.
- Любелская И.Е., Тун Ко У, Чердниченко С.А., Хорошилов А.В.* Физико-химические свойства растворов карбаматов н-дибутиламина в ацетонитриле // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2009. Т. 23, № 9. С. 18–20.
- Озиашвили Е.Д., Егиазаров А.С., Джиджеишвили Ш.И., Башкатова Н.Ф.* Разделение изотопов углерода методом химического изотопного обмена в системе CO_2 -амин карбамат // Stable Isotopes in the Life Sciences. Vienna: IAEA, 1977. P. 29–37.
- Тун Ко У, Любелская И.Е., Чердниченко С.А., Хорошилов А.В.* Исследование сорбционной емкости по CO_2 растворов н-дибутиламина в ацетонитриле для карбаматного способа разделения изотопов углерода // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2009. Т. 23, № 9. С. 21–24.
- Хорошилов А.В., Лизунов А.В., Чердниченко С.А.* Разделение изотопов углерода карбаматным способом: свойства пар амин-растворитель и коэффициент разделения в системе CO_2 -карбамат ДЭА в толуоле // Химическая промышленность сегодня. 2004. Т. 5. С. 30–41.
- Хорошилов А. В., Чердниченко С. А., Тун Ко У, Любелская И. Е.* Свойства аминок комплексов карбаматных систем в зависимости от типа используемого растворителя // Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2010. Т. 8. С. 303–309.
- Цыганов А.А., Хвостов В.И., Комаров Е.А., Котляревский С.Г., Павлюк А.О., Шаманин И.В., Нестеров В.Н.* Проблемы утилизации реакторного графита остановленных промышленных уран-графитовых реакторов // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 310, № 2. С. 94–98.
- Agraval J. P.* Enrichment of carbon-13 by chemical exchange of carbon dioxide with amine carbamates in nonaqueous solvents // Separation Science and Technol. 1971, 6(6):831–839.
- Axente D., Baldea A., Abrudean M.* Isotope separation by chemical exchange // Proc. Intern. Symp. on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment, 1990, Tokyo, Japan. 1992. Tokyo: RLNR. P. 357–367.
- Rosman K.J.R., Taylor P.D.P.* Isotopic compositions of the elements 1997. IUPAC. 1997. 21 p.
- Takeshita K., Kitamoto A.* Relation between separation factor of carbon isotope and chemical reaction of CO_2 with amine in nonaqueous solvent // Journal of Chemical Engineering of Japan. 1989, 22(11):447–454.