

ПАРЦИАЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ И ВЫМОРАЖИВАНИЕ ИЗОТОПОВ КРИПТОНА

© А. Р. Чолач^{1,*}, Д. В. Яковин^{2,**}

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

² Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, д. 1
E-mail: * cholach@catalysis.ru, **yakovin@iae.nsk.su

Поступила в Редакцию 28 октября 2024 г.

После доработки 18 февраля 2025 г.

Принята к публикации 18 февраля 2025 г.

Исследовано фракционирование изотопов природного Kr на границах фаз в неравновесных условиях. Формирование жидкой фазы при охлаждении газообразного Kr происходит при равновесной температуре парциального давления доминантного изотопа ^{84}Kr и приводит к обеднению им газовой фазы (коэффициент разделения $\alpha_{84} \sim 0.92$), что обусловлено разницей $\sim 60 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ между теплотой конденсации и теплотой растворения других изотопов в конденсате ^{84}Kr . Переход $\sim 30\%$ атомов в твердую фазу сопровождается преимущественным вымораживанием тяжелых изотопов ($\alpha_{86} \sim 1.07$, $\alpha_{84} \sim 1.11$, $\alpha_{83} \sim 0.86$, $\alpha_{82} \sim 0.86$, $\alpha_{80} \sim 0.80$).

Ключевые слова: криптон; фазовые переходы; фракционирование изотопов

DOI: 10.31857/S0044461825010078; EDN: LJHDC

Соединения, обогащенные изотопами, необходимы для внедрения передовых технологий в химии, материаловедении, биологии, медицине и во многих других областях, а также для проведения фундаментальных исследований [1–9]. Соединения урана, обогащенные изотопом ^{235}U , составляют основу ядерной энергетики.

Обогащение изотопами связано с проблемой разделения компонентов с близкими физико-химическими свойствами. Метод фракционной дистилляции для разделения компонентов с близкими температурами кипения неприменим, поэтому обогащение осуществляют с использованием специальных методов, основанных на различии свойств целевого продукта и примесей по массе, растворимости, адсорбционной и диффузионной способности и т. д.

Основные методы разделения изотопов в составе разных соединений — дистилляция; газовое центрифугирование; термодиффузия в газе или жидкости; электромагнитное, лазерное, фотохимическое или аэродинамическое разделение; химическое обогащение и электролиз. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки, но все они характеризуются высокой энергоемкостью, длительностью и потребностью в дорогостоящем оборудовании [10–12]. В связи с этим создание новых, эффективных и экономичных методов разделения изотопов — актуальная задача фундаментальных исследований в области химии и химической технологии.

Теплота и температура фазового перехода тяжелого нуклида, по кинетическим причинам, выше, чем у легкого. Так, в отличие от H_2O температура плавле-

ния D₂O составляет $T_{\text{пл}} = 3.82^\circ\text{C}$, а температура кипения $T_{\text{кип}} = 101.42^\circ\text{C}$ [13, 14]. Эта особенность лежит в основе методов очистки воды от солей и фракций, обогащенных тяжелыми нуклидами: «тяжелая» вода превращается в лед при медленном охлаждении жидкой воды с природным содержанием изотопов, в то время как «легкая» вода остается в жидкой фазе [15–17]. Ранее авторами данной работы предложен способ глубокой очистки NF₃ от CF₄ с температурами кипения 144.4 и 145.2 К на границе раздела фаз в условиях, допускающих конденсацию только NF₃ и обеспечивающих наибольшее обогащение газовой фазы CF₄ [18, 19]. Разница указанных методов разделения компонентов на границе фаз состоит в том, что при вымораживании воды лед — конечное состояние — обогащается примесью тяжелых изотопов [15–17], тогда как при конденсации газ — начальное состояние — обогащается примесью CF₄.

Цель работы — установление эффективности методов парциальной конденсации и вымораживания [15–19] для разделения изотопов на границах фаз газ–жидкость и жидкость–твердое тело на примере природного криптона, который характеризуется широким спектром и соизмеримым содержанием изотопов. Исследования проведены в криогенных условиях с учетом температуры кипения $T_{\text{кип}} = 119.735$ К и температуры плавления $T_{\text{пл}} = 115.78$ К природного криптона [13].

Экспериментальная часть

В работе исследован образец 17.9 моль Kr с природным содержанием изотопов (чистота 99.9966%, Завод редких газов) в баллоне из нержавеющей стали с давлением $P_0 = 13.0$ МПа при 300 К. В качестве криостата использован баллон из нержавеющей стали объемом 0.5 л; стенки баллона были отшлифованы, обернуты в три слоя медной фольгой толщиной 0.5 мм с излишком в 10 см ниже дна баллона и покрыты теплоизолирующим материалом. Температуру криостата, размещенного в термостате из нержавеющей стали, в интервале 78–300 К задавали путем охлаждения соответствующей части медного излишка жидким азотом. Измерение температуры проводили термопарой Т-типа с точностью 1 К, механически прикрепленной к баллону вблизи медного излишка. Измерение давления в криостате и системе напуска пробы проводили при помощи датчиков ELPG300 (Zuosheng Automation Technology) и ProControl HE-200/10бар (ООО «ОВЕН») соответственно с точностью 0.5%.

Вентиль баллона и датчик давления ELPG300 находились при комнатной температуре, поэтому эф-

фективное давление (P) и температура (T) отличались от измеряемых значений ($P_{\text{эксп}}$ и $T_{\text{эксп}}$) как $P_{\text{эксп}} > P$ и $T_{\text{эксп}} < T$ соответственно. Калибровку P и T проводили двумя способами, путем раздельной фиксации $P_{\text{эксп}}$ и $T_{\text{эксп}}$. При условии $T_{\text{эксп}} = T$ значение P в интервале от температуры конденсации ($T_{\text{конд}}$) до $T_{\text{пл}}$ определяли подстановкой $T_{\text{эксп}}$ в литературные данные по давлению насыщенных паров $P(T)$ природного Kr [20]; при условии $P_{\text{эксп}} = P$ значение T определяли подстановкой $P_{\text{эксп}}$ в литературные данные $P(T)$. Температуру измеряли вблизи конденсата, поэтому условие $T_{\text{эксп}} = T$ является более достоверным. С учетом слабой зависимости $T_{\text{пл}}$ от давления нижнюю границу температуры области равновесия газ–жидкость оценивали по $T_{\text{пл}}$ природного криптона [13]; верхнюю границу $T < T_{\text{конд}}$ определяли по температуре перехода зависимости $P(T)$ для идеального газа [уравнение (1)] в зависимость Клаузиуса–Клапейрона [уравнение (2)]:

$$PV = nRT, \quad (1)$$

$$\bar{P} = P_0 \exp \left\{ \frac{Q}{RT} \right\}, \quad (2)$$

где P и \bar{P} — фактическое и равновесное давление, T — температура, V и n — объем и число молей газа, Q — теплота конденсации, R — газовая постоянная, P_0 — начальное давление при $T = T_0$.

Время релаксации (установления равновесия) системы ($t_{\text{рел}}$) оценено по времени диффузии атомов ⁸⁴Kr на расстояние характерного размера криостата $L = 10$ см [21]:

$$t_{\text{рел}} = \frac{L^2}{2D}, \quad (3)$$

где $D = \frac{1}{3}v\lambda$ — коэффициент самодиффузии атомов массой m при средней скорости $v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}}$ и длине свободного пробега $\lambda = \frac{RT}{\sigma PN_A \sqrt{2}}$, N_A — число Авогадро, R — газовая постоянная; при оценке сечения соударений $\sigma = 4\pi r^2$, радиус атома $r = 1.52$ Å (в интервале между ковалентным радиусом 1.16 Å и радиусом Ван-дер-Ваальса 2.02 Å [13]) определен из экспериментального значения $D = 7.59 \cdot 10^{-6}$ м² с⁻¹ при 273.2 К и 1 атм [22].

Криостат с газом выдерживали при каждой температуре ~10 мин. Состав изотопов в пробах газа определяли при помощи монопольного масс-спектрометра MX 7304. Точность определения изотопного состава ~6% оценена по отклонению соответствующего ион-

ногого тока в 15–20 измерениях, которое не превышало 3%. Вклад изотопа ^{78}Kr в изотопный состав проб ввиду малого содержания не учитывался. Коэффициенты разделения при изменении содержания i -того изотопа в пробах в результате парциальной конденсации или вымораживания природной смеси изотопов определяли по уравнению [23]

$$\alpha_i = \frac{x_i/(1-x_i)}{x_{i,0}/(1-x_{i,0})}, \quad (4)$$

где $x_{i,0} = \frac{n_{i,0}}{\sum n_{i,0}}$ и $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ — начальное и конечное содержание i -того изотопа с числом молей $n_{i,0}$ и n_i .

Начальный изотопный состав Kr, исследованного в данной работе, близок к литературным данным о содержании его изотопов в природе [24, 25] (табл. 1).

При изменении температуры криостата от 120 до 220 К разность между $P_{\text{эксп}}$ и P возрастает на 10–35% (рис. 1, *a*), а разность между T и $T_{\text{эксп}}$ — на 4.5–6.5 К (рис. 1, *б*). В дальнейших результатах использована калибровка по давлению (рис. 1, *a*).

Обсуждение результатов

С понижением температуры давление в системе уменьшается по уравнению (1), и превышение эффективного давления над равновесным $P(T_{\text{конд}}) > P(T)$ определяет температуру конденсации газа в ходе его охлаждения в системе газ–жидкость. Значения $T_{\text{конд}}$, рассчитанные для полного и парциальных давлений изотопов (P_i) в качестве эффективных, приведены в табл. 2, зависимость $P(T)$ для природного Kr в области расчетных $T_{\text{конд}}$ показана на рис. 2, *a*. Различие зависимостей $P(T)$ при охлаждении и нагревании

криостата является следствием неравновесных условий, так как время выдержки системы при каждой температуре ~ 10 мин значительно меньше времени релаксации (установления равновесия) системы $t_{\text{рел}} = 3–15$ ч (рис. 2, *б*).

Количественная оценка особенностей системы на рис. 2 проведена на основе материального баланса $n_0 = n_{\text{г}} + n_{\text{ж}}$ и $V_0 = V_{\text{г}} + V_{\text{ж}}$ по уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{V_{\text{ж}}}{V_0} &= \frac{P - d(T)RT}{P - P_0T/T_0}, \\ \frac{n_{\text{ж}}}{n_{\text{г}}} &= \frac{d(T)RT}{P} \left(\frac{V_{\text{ж}}}{V_0} - 1 \right), \\ \delta_{\text{ж}} &= \frac{n_{\text{ж}}}{n_0}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $d(T)$ — зависимость плотности жидкого Kr от температуры [20]; $n_{\text{ж}}$, $n_{\text{г}}$ и n_0 — число молей жидкой, газовой фазы и общее число молей газа; $\delta_{\text{ж}}$ — доля жидкой фазы; $V_{\text{ж}}$, $V_{\text{г}}$ и V_0 — объем конденсата, газовой фазы и полный объем; T и T_0 — текущая и начальная (комнатная) температура; P и P_0 — текущее и начальное (при T_0) давление.

Температура окончания линейности $P(T)$ как при охлаждении (~ 217 К), так и при нагревании (~ 221 К) природного Kr (табл. 2; рис. 2, *а*) свидетельствует о парциальной конденсации или кипении ^{84}Kr , который преобладает в природной смеси изотопов (табл. 1).

При относительно низкой степени конденсации $n_{\text{ж}}/n_{\text{г}} = 0.58$ наблюдается обеднение газовой фазы изотопом ^{84}Kr ($\alpha_{84} = 0.92$, табл. 3), а изменение атомных фракций $(x_{84,0} - x_{84})/x_{84,0} \sim 0.04$) значительно выше кинетического изотопного эффекта $<10^{-3}$ с учетом

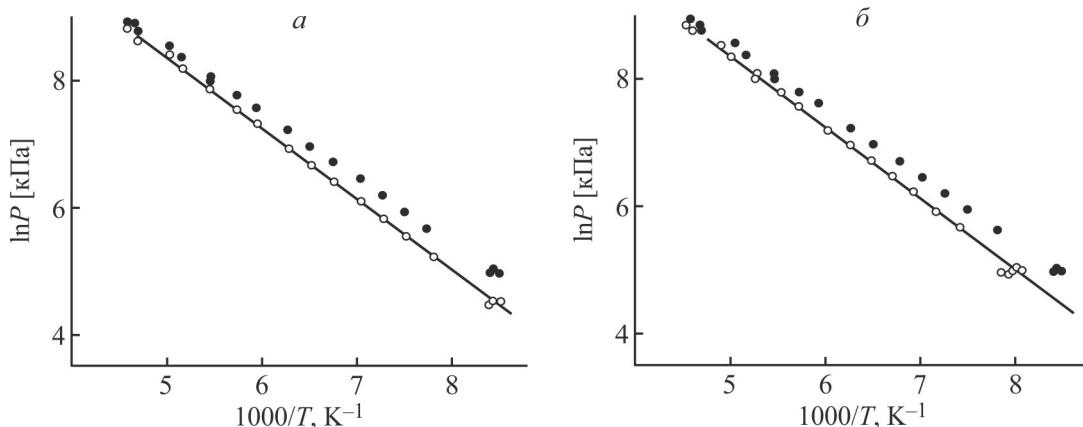


Рис. 1. Калибровка $P_{\text{эксп}}$ и $T_{\text{эксп}}$ природного Kr в области температур равновесия газ–жидкость [уравнение (2), $P_0 = 12.6$ МПа].

a — $P(T_{\text{эксп}})$, *б* — $T(P_{\text{эксп}})$; заполненные символы — экспериментальные данные, линии — литературные данные [20], незаполненные символы — после калибровки.

Таблица 1

Изотопный состав исходного Kr, ат%

Изотоп	Данная работа	[24]	[25]
^{80}Kr	2.25	2.29	2.46
^{82}Kr	11.49	11.62	11.36
^{83}Kr	11.25	11.53	11.36
^{84}Kr	58.33	57.20	57.46
^{86}Kr	16.68	17.36	17.37

Таблица 2

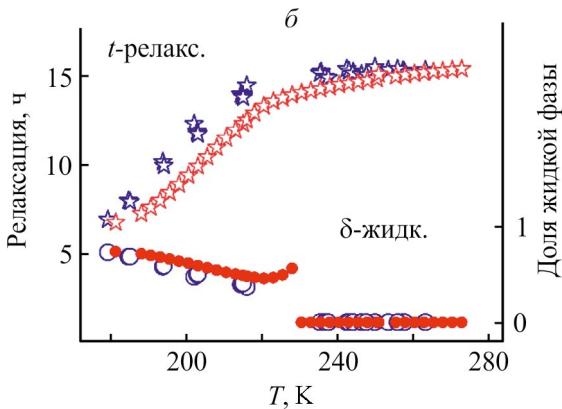
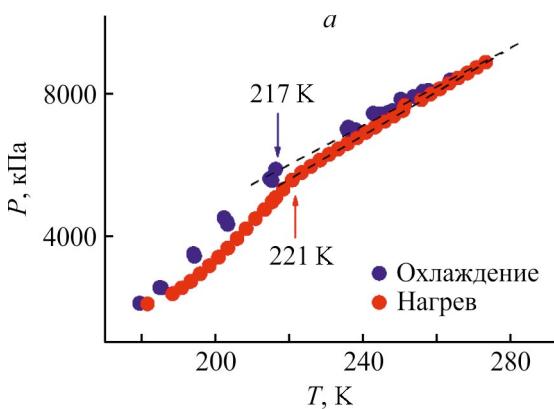
Расчетные значения $T_{\text{конд}}$, соответствующие полному (11 075 кПа) и парциальным (P_i) давлениям изотопов криптона, и экспериментальные $T_{\text{конд}}$ (рис. 2, а)

Изотопы	x_i , ат%	P_i , кПа	$T_{\text{конд}}$, К
Все	100	11 075	230
^{80}Kr	2.25	249	120
^{82}Kr	11.49	1273	150
^{83}Kr	11.25	1247	149
^{84}Kr	58.33	6460	202
^{86}Kr	16.68	1847	159
Рис. 2, а	—	—	217–221

отличия системы от идеального газа при высоких давлениях [25]. Высокое фракционирование изотопов может быть обусловлено превышением теплоты конденсации над теплотой растворения $\Delta Q_{\text{конд}}$. Подстановка $x_i/x_{i,0}$ в уравнение (2) позволяет оценить интервал значений $\Delta Q_{\text{конд}} = 6–55$ Дж·моль $^{-1}$ в области температур конденсации, что составляет 0.06–0.63% от теплоты конденсации природного Kr (~8.73 Дж·моль $^{-1}$) [25].

Изотопный состав газовой фазы и конденсата приближается к природному при понижении температуры и повышении $n_{\text{ж}}/n_{\text{г}}$. Фракционирование ^{84}Kr между газовой и жидкой фазами, вероятно, может быть усилено при поддержке неравновесных условий путем удаления конденсата подходящими абсорбераами или капиллярами.

Равновесие газ–жидкость определяется равенством скорости потока газа к поверхности и скорости испарения, но неограниченная растворимость одного изотопа в конденсате другого приводит к вынужденной конденсации любого изотопа — без соблюдения условия. Поток изотопов к поверхности жидкой фазы пропорционален природному содержанию x_i и формирует конденсат с тем же содержанием, поэтому скорость испарения изотопов с поверхности конденсата также пропорциональна x_i . В связи с этим конденсация природного Kr в условиях квазиравновесия происходит в соответствии с законом Рауля и не приводит к изменению изотопного состава, представляющего практический интерес, и фракционирование изотопов в табл. 3 обусловлено лишь незначительной разницей их термодинамических свойств [25–27]. Тем не менее селективная по давлению конденсация в неравновесных условиях может быть использована для разделения компонентов с близкими температурами кипения, когда методы перегонки и селективной конденсации по температуре неэффективны. Селективная конденсация Kr показывает, что кажущиеся температуры кипения и конденсации элементов и их соединений с сопоставимым содержанием изотопов (Mg, Cl, Cu, Ga, Rb и т. д.) являются не средними значениями, определяемыми парциальным составом и температурами, но относятся к доминантному изотопу.

Рис. 2. Особенности P – T -диаграмм природного криптона при начальном давлении 11 075 кПа.

а — зависимости $P(T)$, штриховые прямые — область высоких температур по уравнению (1), стрелки — окончания линейности; б — зависимости $t_{\text{рел}}(T)$ и $\delta_{\text{ж}}(T)$, незаполненные символы — при охлаждении, заполненные символы — при нагревании Kr в области конденсации [уравнение (5)].

В отличие от системы газ–жидкость процесс и скорость замерзания изотопа в системе жидкость–твердое тело без учета влияния центров кристаллизации зависят в основном от температуры фазового перехода, при которой твердая фаза термодинамически более выгодна, чем жидкая, и слабо зависит от содержания данного изотопа.

Выдержка Kr вблизи $T_{\text{пл}}$ ($P_0 = 12.1$ МПа, $T = 113 \pm 3$ К) сопровождается обеднением газовой фазы тяжелыми изотопами, что указывает на их преимущественное вымораживание (табл. 3). В области конденсации соотношение атомов в жидкой и газовой фазах $n_{\text{ж}}/n_{\text{г}}$ возрастает с понижением температуры, но фактическая объемная доля конденсата $V_{\text{ж}}/V_0$ выше равновесной $\bar{V}_{\text{ж}}/V_0$ [уравнение (5)], а фактическое давление — ниже равновесного ($\Delta P = \bar{P} - P$)

вследствие неравновесных условий эксперимента. Принимая во внимание близкий изотопный состав газовой и жидкой фаз и учитывая, что наблюдаемое обогащение или обеднение образца газа компенсируется обеднением или обогащением твердой фазы, атомную долю i -того изотопа в твердой фазе на рис. 3, a и коэффициенты разделения между газ + + жидкость и твердой фазами оценили на рис. 3, b из материального баланса по уравнениям

$$x_{i,0} = x_{i,\text{TB}}\delta_{\text{TB}} + x_{i,\text{r}}(1 - \delta_{\text{TB}}), \quad (6)$$

$$\alpha_{i,\text{TB}} = \frac{1/x_{i,0} - 1}{\delta_{\text{TB}}/[x_{i,0} - x_{i,\text{r}}(1 - \delta_{\text{TB}})] - 1},$$

где $x_{i,0}$, $x_{i,\text{TB}}$ и $x_{i,\text{r}}$ — атомное содержание i -того изотопа в природном Kr, в твердой и газовой фазе вблизи

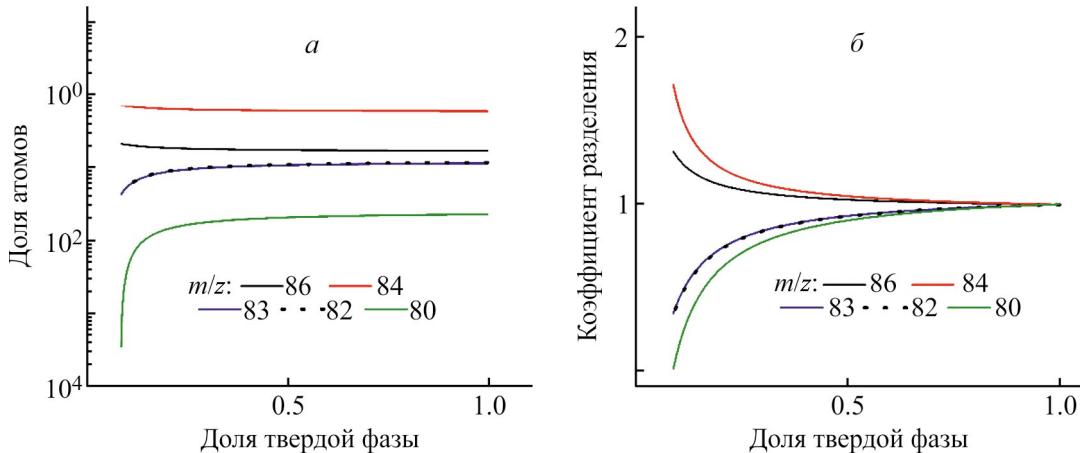


Рис. 3. Вымораживание тяжелых изотопов Kr.

a — зависимости изотопного состава от мольной доли атомов в твердой фазе [уравнение (6)], b — зависимости коэффициентов разделения от мольной доли атомов в твердой фазе [уравнение (6)].

Таблица 3

Значения P_0 (МПа), $n_{\text{ж}}/n_{\text{г}}$, $\Delta P = \bar{P} - P$, $V_{\text{ж}}/V_0$, $\bar{V}_{\text{ж}}/V_0$, α_i и $x_i/x_{i,0}$ при разных температурах [уравнения (4) и (5)]

Показатель	Значение				
$T, \text{К}$	212	204	119	113	
$P_0, \text{МПа}$	10.5	10.7	12.1	12.1	
$n_{\text{ж}}/n_{\text{г}}$	0.58	1.24	62.74	118.96	
$\Delta P/\bar{P}$	0.085	0.079	0.078	0.233	
$V_{\text{ж}}/V_0$	0.2051	0.1296	0.1629	0.1610	
$\bar{V}_{\text{ж}}/V_0$	0.1655	0.1128	0.1626	0.1606	
$\alpha_{80}; x_{80}/x_{80,0}$	1.04; 1.046	1.01; 1.011	0.99; 0.991	1.10; 1.095	
$\alpha_{82}; x_{82}/x_{82,0}$	1.06; 1.055	1.03; 1.026	0.99; 0.987	1.07; 1.061	
$\alpha_{83}; x_{83}/x_{83,0}$	1.05; 1.045	1.00; 1.001	0.99; 0.988	1.07; 1.060	
$\alpha_{84}; x_{84}/x_{84,0}$	0.92; 0.964	0.97; 0.988	1.01; 1.005	0.95; 0.980	
$\alpha_{86}; x_{86}/x_{86,0}$	1.06; 1.053	1.03; 1.022	1.00; 1.000	0.97; 0.976	

$T_{\text{пл}}; \delta_{\text{тв}} = \frac{n_{\text{тв}}}{n_0}$ — мольная доля твердой фазы, $n_{\text{тв}}$ и n_0 —

число молей в твердой фазе и полное число молей.

Идентичность методики измерений сохраняет степень отклонения фактического давления от равновесного ($\Delta P/P$) в области конденсации ($T = 119\text{--}212\text{ K}$, табл. 3). Разница в плотности твердого Kr $2.80\text{ g}\cdot\text{см}^{-3}$ [20] и жидкого Kr $2.42\text{ g}\cdot\text{см}^{-3}$ [28] при 113 K недостаточно велика, чтобы объяснить значительное увеличение $\Delta P/P$ при формировании твердой фазы. Предположение о том, что избыток $\Delta P/P$ соответствует мольной доле жидкой фазы, перешедшей в твердую, и вклад твердой фазы в фактическое давление составляет $\sim \exp\{-Q_{\text{пл}}/RT\} = 0.176$, где $Q_{\text{пл}} = 1.64\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ — теплота плавления Kr [29], позволяет оценить $\delta_{\text{тв}} \sim 0.32$ и по уравнению (6) — коэффициенты разделения $\alpha_{86,\text{тв}} \sim 1.06$, $\alpha_{84,\text{тв}} \sim 1.11$, $1/\alpha_{83,\text{тв}} \sim 1.17$, $1/\alpha_{82,\text{тв}} \sim 1.17$ и $1/\alpha_{80,\text{тв}} \sim 1.26$, которые сопоставимы с $\alpha \sim 1.26$ при обогащении льда дейтерием [30], так же как разница относительных скоростей изотопов Kr (1.2–3.6%) и H₂O и HDO (2.7%), определяющих формирование твердой фазы.

Согласно материальному балансу, твердая фаза не должна содержать ⁸⁰Kr, ⁸²Kr и ⁸³Kr при $\delta_{\text{тв}} < 0.09$, < 0.06 и < 0.06 с пограничными значениями $\alpha \sim 0.02$, ~ 0.04 и ~ 0.05 соответственно для компенсации обогащения газовой и жидкой фаз по уравнению (6). Зависимости $x_i(\delta_{\text{тв}})$ и $\alpha_i(\delta_{\text{тв}})$ на рис. 3 ограничены слева полным отсутствием ⁸⁰Kr, ⁸²Kr и ⁸³Kr в твердой фазе. Преимущественное вымораживание тяжелых изотопов Kr (рис. 3) и H₂O [15–17] может быть использовано для обогащения природных материалов редкими, практически важными изотопами.

Выводы

Изучено фракционирование изотопов природного криптона при фазовых переходах в неравновесных условиях. Выдержка криптона вблизи температуры замерзания приводит к образованию твердой фазы, обогащенной тяжелыми изотопами. Коэффициенты разделения ⁸⁶Kr, ⁸⁴Kr, ⁸³Kr, ⁸²Kr и ⁸⁰Kr составляют ~ 1.06 , ~ 1.11 , ~ 0.86 , ~ 0.86 и ~ 0.80 соответственно при переходе $\sim 32\%$ атомов в твердую фазу. Образование конденсата начинается при равновесной температуре, которая соответствует парциальному давлению доминантного изотопа ⁸⁴Kr, и сопровождается обеднением газовой фазы ⁸⁴Kr с коэффициентом разделения 0.92, что обусловлено неравновесными условиями и превышением теплоты конденсации над теплотой растворения на $6\text{--}55\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Селективная по дав-

лению конденсация может быть использована для разделения компонентов с близкими температурами кипения, когда методы дистилляции и селективной конденсации по температуре неэффективны.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №23-23-00033 «Разделение изотопов на границе раздела фаз».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. Р. Чолач — постановка задач, проведение экспериментов, обработка результатов; Д. В. Яковин — подготовка материалов и оборудования, проведение экспериментов.

Информация об авторах

Чолач Александр Романович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5977-5108>

Яковин Дмитрий Васильевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8508-7667>

Список литературы

- [1] *Alban C., Journet T. P. Methods in molecular biology, plastics: Methods and protocols / Ed. E. Marechal. New York: Humana Press, 2018. P. 145–164.* https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8654-5_10
- [2] *Bogojevic O., Leung A. Enzyme-assisted synthesis of high-purity, chain-deuterated 1-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine // ACS Omega. 2020. V. 35. N 5. P. 22395–22401.* <https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c02823>
- [3] *Dong W., Moon S. J., Kelleher J. K., Stephanopoulos G. Dissecting mammalian cell metabolism through ¹³C- and ²H-isotope tracing: Interpretations at the molecular and systems levels // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. N 6. P. 2593–2610.* <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.9b05154>
- [4] *Davies P. S. W. Stable isotopes: Their use and safety in human nutrition studies // Eur. J. Clin. Nutr. 2020. V. 74. P. 362–365. <https://doi.org/10.1038/s41430-020-0580-0>*
- [5] *Yancheshmeh M. S., Radfarnia H. R., Iliuta M. C. High temperature CO₂ sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam*

- reforming process // *Chem. Eng. J.* (Amsterdam, Neth.) 2016. V. 283. N 1. P. 420–444.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.060>
- [6] Pat. US 20160051923A1 (publ. 2016). Purification of nitrogen trifluoride by pressure swing absorption. URL: <https://patents.google.com/patent/US20160051923A1>
- [7] Yang J., Zhang X., Mijiti Y., Sun Y., Jia M., Liu Z., Huang Y., Aisa H. A. Improving performance of molecularly imprinted polymers prepared with template of low purity utilizing the strategy of macromolecular crowding // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1624. ID 461155.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461155>
- [8] Liu Y., Pan L.-m., Liu H.-b. The dynamic effect of Micro-MHD convection on bubble grown at a horizontal microelectrode // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. N 27. P. 13923–13935.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.155>
- [9] Murray R. L., Holbert K. E. Nuclear Energy. An introduction to the concepts, systems, and applications of nuclear processes. Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2020. P. 273–289.
- [10] Baranov I. Y., Koptev A. V. Pulsed CO laser for isotope separation of Uranium // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1464. P. 689–706.
<https://doi.org/10.1063/1.4739921>
- [11] Bigeleisen J. Advances in chemistry. Am. Chem. Soc. Washington, 1969. P. 1–24.
- [12] Van Hook W. A. // Handbook of Nuclear Chemistry. London: Springer, 2011. P. 2369–2402.
- [13] Haynes W. M. // Handbook of chemistry and physics. Boca Raton: CRC Press, 2016–2017. P. 4–94, 4–117, 9–58.
- [14] Preston-Thomas H. International temperature scale of 1990 // *Metrologia.* 1990. V. 27. N 1. P. 3–10.
<https://www.omega.com/en-us/resources/temperature-measurement-temperature-scale>
- [15] Пат. RU 2407706C2 (опубл. 2010). Устройство для получения легкой воды. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2407706C2/ru?oq=RU2407706C2>
- [16] Пат. RU 2496720C2 (опубл. 2013). Способ и система очистки воды. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2496720C2/ru?oq=RU2496720C2>
- [17] Noor K., Marttila H., Welker J. M., Mustonen K.-R., Kløve B., Ala-aho P. Snow sampling strategy can bias estimation of meltwater fractions in isotope hydrograph separation // *J. Hydrol.* 2023. V. 627. ID 130429.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.130429>
- [18] Пат. RU 2744357C1 (опубл. 2021). Способ очистки трифтторида азота от примеси тетрафторида углерода. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2744357C1/ru?oq=RU2744357C1>
- [19] Cholach A., Yakovin D. Removal of CF₄ from NF₃ at the phase interface // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2022. V. 131. ID 104178.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.104178>
- [20] Theeuwes F., Bearman R. J. The *p, V, T* behavior of dense fluids⁽²⁾ III. The vapor pressure and orthobaric density of krypton // *J. Chem. Thermodyn.* 1970. V. 2. N 2. P. 179–185.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(70\)90081-9](https://doi.org/10.1016/0021-9614(70)90081-9)
- [21] Гиришфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей / Пер. с англ. Е. В. Ступоченко. М: ИЛ, 1961 С. 409–479 [Hirschfelder J., Curtiss C. F., Bird R. B. Molecular theory of gases and liquids. New York: John Wiley and Sons, 1954].
- [22] Weissman S., DuBro G. A. Self-diffusion coefficients for krypton // *Phys. Fluids.* 1970. V. 13. N 11. P. 2689–2692. <https://doi.org/10.1063/1.1692851>
- [23] Choppin G. R., Liljenzin J. O., Rydberg J. Radiochemistry and nuclear chemistry. Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2002. P/ 11–40.
- [24] Audi G., Bersillon O., Blachot J., Wapstra A. H. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties // *Nucl. Phys. A.* 2003. V. 729. N 1. P. 3–128.
<https://doi.org/10.1016/j.nuclphysa.2003.11.001>
- [25] Lee M. W., Eshelman D. M., Bigeleisen J. Vapor pressures of isotopic krypton mixtures. Intermolecular forces in solid and liquid krypton // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. N 9. P. 4585–4592.
<https://doi.org/10.1063/1.1677907>
- [26] Рабинович И. Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей, М.: Наука, 1968. С. 1–308.
- [27] Canongia Lopes J. N., Rebelo L. P. N., Bigeleisen J. Isotopic krypton mixtures revisited: Vapor pressure isotope effects // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. N 11. P. 8836–8841. <https://doi.org/10.1063/1.1514230>
- [28] Figgins B. F., Smith B. L. Density and expansivity of solid krypton // *Philos. Mag.* (1798–1977). Ser. 8. 1960. V. 5. N 50. P. 186–188.
<https://doi.org/10.1080/14786436008243301>
- [29] Clusius K. Atomwärmen und schmelzwärmen von neon, argon, und krypton // *Z. Phys. Chem. (Berlin, Ger.)* 1936. V. 31. P. 459–474.
<https://doi.org/10.1515/zpch-1936-3134>
- [30] Смирнов Л. Ф. Технология производства тяжелой воды вымораживанием // Холодильна техніка та технологія. 2017. Т. 53. № 1. С. 76–83.
<http://dx.doi.org/10.15673/ret.v53i1.546>