

# 离子交换色谱中硼同位素交换反应 平衡常数的理论预测

王贯春, 邹从沛, 简敏, 李刚, 王美玲, 刘晓珍, 付道贵

(中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料重点实验室, 四川 成都 610041)

**摘要:** 外部溶液中  $B(OH)_3$  与离子交换树脂相中  $B(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$  之间所发生的同位素交换反应的平衡常数  $K$  是离子交换色谱法分离硼同位素研究中的基本参数之一, 但难以用实验手段精确测定。本研究利用密度泛函理论 (DFT) 在 B3LYP/6-31G 理论水平上计算了气态下  $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$  等的振动频率, 用计算得到的频率, 基于 Urey 模型求得  $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$  的简约配分函数比 (RPF), 进而得到同位素交换反应平衡常数。结果表明,  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  间的同位素效应显著, 其平衡常数  $K$  在 25 °C 时为 1.025 7,  $B(OH)_3$  与  $B_3O_3(OH)_5^{2-}$  和  $B_3O_3(OH)_4^-$  反应的平衡常数较小, 分别约为 1.017 2 和 1.008 4。

**关键词:** 离子交换色谱; 硼同位素; 平衡常数

**中图分类号:** O613.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7512(2011)02-0107-06

## Theoretical Estimation of Equilibrium Constants for Boron Isotopic Exchange Reactions in Ion-exchange Chromatography

WANG Guan-chun, ZOU Cong-pei, JIAN Min, LI Gang,  
WANG Mei-ling, LIU Xiao-zhen, FU Dao-gui  
(Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory,  
Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** The equilibrium constant  $K$  for isotopic exchange reactions between boric acid  $B(OH)_3$  in the external solution and the main species of  $B(OH)_4^-$ ,  $B_3O_3(OH)_5^{2-}$  and  $B_3O_3(OH)_4^-$  formed in an ion-exchange resin is one of the fundamental parameters in the study of boron isotopes separation by ion-exchange chromatography. Unfortunately, it is very difficult to determine the  $K$  value accurately from experiments. Density function theory (DFT)

收稿日期: 2010-12-27; 修回日期: 2011-01-25

基金项目: 反应堆燃料及材料重点实验室基金 (9140C7005010804)

作者简介: 王贯春 (1978—), 男, 山东鄄城人, 博士研究生 (导师: 邹从沛), 核材料与工程专业

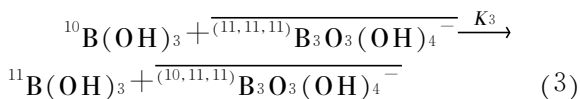
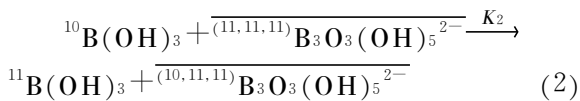
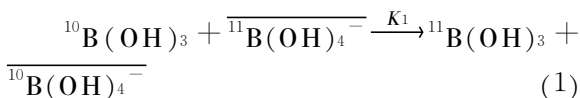
通信作者: 邹从沛, 研究员, E-mail: zoucpei@gmail.com

calculations were used to compute the vibrational frequencies of boron isotopomers of the gas-phase  $\text{B}(\text{OH})_3$  and  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  at the B<sup>3</sup>LYP/6-31G level. The values of reduced partition function ratio (RPFRR) of the four boron species,  $\text{B}(\text{OH})_3$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$  and  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ , were estimated following Urey's model, using the calculated frequencies obtained from DFT calculation. The equilibrium constant  $K$  of isotopic exchange reactions were theoretically obtained as the ratio of the RPFRRs of two boron species. The results implied that the isotopic effect between  $\text{B}(\text{OH})_3$  and  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  was remarkable with a calculated equilibrium constant  $K$  of 1.025 7 at 25 °C. However, these  $K$  values for the reactions between  $\text{B}(\text{OH})_3$  with other two species,  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$  and  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ , were smaller around 1.017 2 and 1.008 4, respectively.

**Key words:** ion-exchange chromatography; boron isotopes; equilibrium constant

硼(B)在自然界中有两种稳定同位素<sup>10</sup>B和<sup>11</sup>B,其含量分别为19.8%和80.2%(原子百分比)<sup>[1]</sup>,其中<sup>10</sup>B因具有很高的热中子吸收截面(3 837 Ba),已在核工业、现代工业及医疗等领域显示出广阔的应用前景。目前,分离硼同位素的方法主要有BF<sub>3</sub>低温蒸馏法、化学交换精馏法、激光分离法和离子交换色谱法。与前3种方法相比,离子交换法因具有洁净、高效、安全性好等特点,而受到极大关注<sup>[2]</sup>。

离子交换色谱法分离硼同位素的机理是基于外部溶液相(硼酸溶液)与固定相(离子交换树脂)中不同硼同位素之间所发生的同位素离子交换反应,因此离子交换反应平衡常数是硼同位素分离研究中的重要参数之一。根据硼在固液两相中所存在的核素形态<sup>[3]</sup>,所发生的硼同位素离子交换反应主要有以下3种:



(1)~(3)式中,上划线表示存在于树脂相的核素。国内外关于上述3种同位素交换反应的研究相对比较薄弱,尤其是缺乏系统的平衡常数数据。长期以来人们采用的是1977年Kakiha-na等<sup>[3]</sup>基于分子振动光谱数据得到的半经验计算值(1.019 4),但相关研究<sup>[4]</sup>表明这一数据偏小;Sonoda等<sup>[5]</sup>通过测定硼同位素在N-甲基-D

葡萄糖树脂中的分离因子,估算出硼同位素交换反应总的平衡常数为1.029 0,但并未得到单个反应的平衡常数。近年来,随着地球科学领域的发展,海水中硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 与硼酸根离子 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间同位素交换反应的平衡常数作为重建古海水pH的重要数据,得到了越来越多的关注。有学者<sup>[6-7]</sup>通过量子化学计算方法,得到不同理论方法、计算水平下海水中硼同位素交换反应的平衡常数为1.025~1.035。Klochko<sup>[8]</sup>和Byrne<sup>[9]</sup>等利用硼同位素引起的溶液pH敏感变化,根据实验数据计算得到,在25 °C下,海水环境中硼同位素交换反应的平衡常数为1.027 2和1.028 0。但上述研究主要针对于海水环境中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的反应,而对 $\text{B}(\text{OH})_3$ 与 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 等反应均未涉及。

密度泛函理论(Density Functon Theory, DFT)是一种研究多电子体系电子结构的量子化学方法,研究<sup>[10]</sup>表明,密度泛函理论能够比较准确地预测同位素体的分子振动。因此,本工作拟基于Urey模型,采用DFT系统预测离子交换色谱法分离硼同位素固定相体系中几种主要的硼核素 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 与外部溶液相 $\text{B}(\text{OH})_3$ 之间所发生的同位素交换反应的平衡常数。

## 1 研究方法

### 1.1 Urey 理论模型

在同位素交换反应过程中,反应物与生成物的化学成分不发生变化,只是某一元素的两种同位素发生交换。同位素交换会引起核素(分子或

离子)总能量的变化,由于同位素具有完全相同的电子结构,总能量中仅涉及由质量变化所引起的动能变化。其中平动能和转动能很小,可忽略不计,因而只考虑振动能的变化。基于此,选用 Urey 模型<sup>[11]</sup>,利用两个分子的“简约同位素配分函数比”(Reduced Partition Function Ratio, RPF<sub>R</sub>)计算同位素交换反应的平衡常数  $K$ :

$$K = \frac{\text{RPF}_R(A)}{\text{RPF}_R(B)} = \frac{(s_2/s_1)f[A^*/A]}{(s_2/s_1)f[B^*/B]} \quad (4)$$

(4)式中:

$$\begin{aligned} & (s_2/s_1)f[A^*/A] = \\ & \prod_i \frac{\mu_i(A^*) \exp[-\mu_i(A^*)/2]}{\mu_i(A) \exp[-\mu_i(A)/2]} \times \\ & \frac{\{1 - \exp[-\mu_i(A)]\}}{\{1 - \exp[-\mu_i(A^*)]\}} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\mu_i = \frac{h\nu_i}{kT} \quad (6)$$

(4)~(6)式中,  $A$  和  $B$  为两种不同的物质,  $A^*$ 、 $B^*$  为含重同位素的物质;  $s$  为分子的对称数;  $h$  为普朗克常数( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ );  $k$  为玻尔兹曼常数( $1.380\ 650\ 5 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ );  $T$  为开氏温度,  $\text{K}$ ;  $\nu_i$  为简谐振动频率。除  $\nu_i$  外,其余参数都为已知数,因此,只要知道反应中分子或离子的振动频率  $\nu_i$ ,即可求出其对应的 RPER,进而得到同位素交换反应的平衡常数  $K$ 。

## 1.2 计算方法

关于<sup>10</sup>B(OH)<sub>3</sub>、<sup>11</sup>B(OH)<sub>3</sub>、<sup>10</sup>B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>、<sup>11</sup>B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>等核素的振动频率的实验数据很少,且不完整<sup>[6]</sup>。因此,更多的研究是通过电子结构计算得到所需的振动频率。计算时为确定硼酸及硼酸根离子的对称规律与振动模型,通常将 O—H 键近似视为单一质点<sup>[12]</sup>。在该假设条件下, B(OH)<sub>3</sub> 属于平面三角形分子构型(YX<sub>3</sub>),服从 D<sub>3h</sub> 对称规律; B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 则属于四面体分子构型(YX<sub>4</sub>),为 T<sub>d</sub> 对称群。

Oi 等<sup>[6]</sup>用量子化学方法在 HF/6-31G(d) 水平上计算了 B(OH)<sub>3</sub> 和 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 的振动频率。为更好地模拟溶液环境, Liu 等<sup>[13]</sup>利用计算量较大的“小水滴”簇模型在相同水平进行频率计算,得到 B(OH)<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>、B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>、B(OH)<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>34</sub>、B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>34</sub> 等团簇的简约配分函数比 RPF<sub>R</sub>。结

果表明,引入水分子后, B(OH)<sub>3</sub> 和 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 的 RPF<sub>R</sub> 均明显减小,且两者减小的程度基本相同,因此对平衡常数的影响很小。为减小由计算所引起的系统误差, Rustad<sup>[7]</sup>选用密度泛函理论和分子轨道计算(MP2)理论,重新对 B(OH)<sub>3</sub>· $n$ H<sub>2</sub>O、B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>· $n$ H<sub>2</sub>O 团簇进行了频率计算,并重点研究了基函数、体系尺度等对平衡常数的影响。

对硼酸或硼酸盐,同位素效应只发生在中红外范围内。在较低或较高波段内,不同同位素因具有相同的频率位置而不发生同位素效应。因此对硼酸及硼酸根离子的同位素频率计算,并非计算水平越高效果越好。为减小计算量而又不影响平衡常数计算结果产生较大影响,本研究选用密度泛函理论中最广泛应用的 B3LYP 方法,基函数选用 6-31G 对气态下 B(OH)<sub>3</sub> 和 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 等核素进行几何构型优化和振动频率计算,所有计算采用 Gaussian 03 程序包完成。

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 分子结构优化

阴离子交换树脂相与外部硼酸溶液相达到平衡时,树脂相存在的主核素有 B(OH)<sub>3</sub>、B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>、B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>2-</sup>,而外部溶液中的主核素仅有 B(OH)<sub>3</sub><sup>[3]</sup>。在 B3LYP/6-31G 水平上对 B(OH)<sub>3</sub>、B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>、B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>2-</sup> 进行几何结构优化,得到各核素的几何构型,结果示于图 1,其相关参数列于表 1。由表 1 可以看出, B(OH)<sub>3</sub> 和 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 中 B—O 键长分别为 0.140、0.149 nm,与文献[14]中的结果(B(OH)<sub>3</sub> 的 B—O 键长 0.137 nm、B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 的 B—O 键长 0.148 nm)较为吻合,说明所选用的计算方法适用于 B(OH)<sub>3</sub>、B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 等核素的优化计算。

### 2.2 振动频率计算

对分子结构优化后,在相同计算水平上,主要对<sup>10</sup>B(OH)<sub>3</sub>、<sup>11</sup>B(OH)<sub>3</sub>、<sup>10</sup>B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>、<sup>11</sup>B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 的振动频率进行量子化学计算,并将计算结果与相关实验值及计算值进行比较,结果列于表 2。

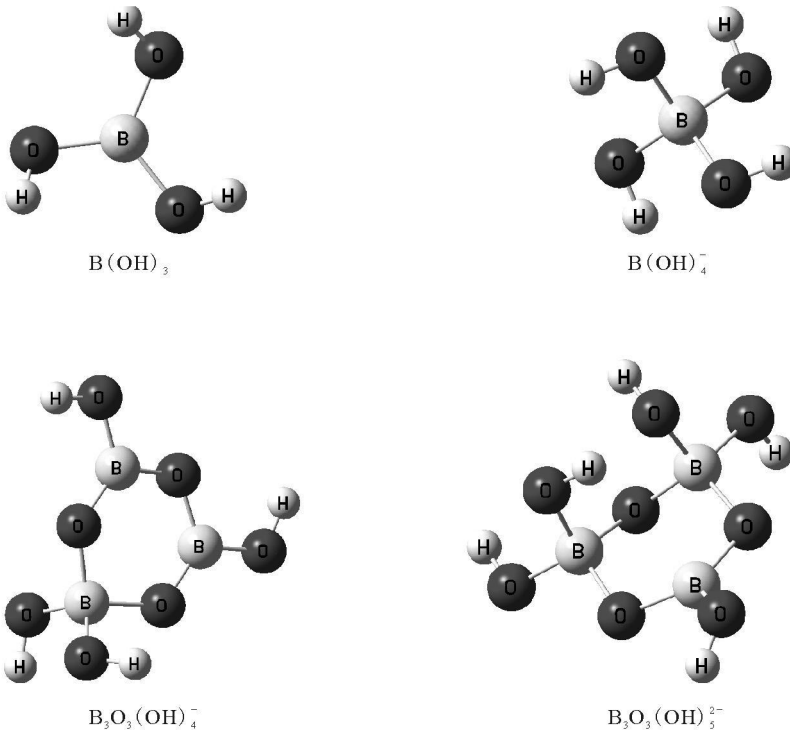


图 1 不同硼核素的硼酸几何结构

表 1 硼酸及硼酸根离子的分子结构参数

分子	$r(\text{B}-\text{O})/\text{nm}$	$r(\text{O}-\text{H})/\text{nm}$	$\angle(\text{HOB})/^\circ$	$\angle(\text{BOB})/^\circ$	$\angle(\text{OBO})/^\circ$
$\text{B}(\text{OH})_3$	0.140	0.953	114.57	—	119.98
$\text{B}(\text{OH})_4^-$	0.149	0.948	117.64	—	109.22
$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$	0.147	0.930	120.21	104.81	—
$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$	0.147	0.938	114.24	103.60	—

表 2  $\text{B}(\text{OH})_3$  和  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  两种同位素振动频率的计算结果以及与实验值的比较

方法(标度因子)	B 同位素	振动频率 / $\text{cm}^{-1}$									
		433	562	585	677	804	1 077	1 174	1 221	1 534	1 534
$\text{B}^3\text{LYP}/6-31\text{G}$ (1.0)	$^{10}\text{B}(\text{OH})_3$	433	562	585	677	804	1 077	1 174	1 221	1 534	1 534
	$^{11}\text{B}(\text{OH})_3$	432	561	585	652	804	1 075	1 174	1 181	1 483	1 483
$\text{B}^3\text{LYP}/6-31\text{G}$ (0.979 2)	$^{10}\text{B}(\text{OH})_3$	424	550	573	663	787	1 055	1 150	1 196	1 504	1 504
	$^{11}\text{B}(\text{OH})_3$	423	549	573	638	787	1 053	1 150	1 156	1 452	1 452
$\text{B}^3\text{LYP}/6-31\text{G}$ (1.0)	$^{10}\text{B}(\text{OH})_4^-$	435	468	660	794	945	971	1 022	1 227	1 519	1 523
	$^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-$	434	467	660	783	913	971	1 017	1 203	1 519	1 523
$\text{B}^3\text{LYP}/6-31\text{G}$ (0.9792)	$^{10}\text{B}(\text{OH})_4^-$	426	458	646	778	924	951	1 001	1 201	1 488	1 491
	$^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-$	425	457	646	767	894	951	996	1 178	1 488	1 491
实验值 <sup>[6]</sup> (1.0)	$^{10}\text{B}(\text{OH})_3$	—	545	545	668	880	1 060	1 195	1 195	1 490	1 490
	$^{11}\text{B}(\text{OH})_3$	—	544	544	639	880	1 060	1 183	1 183	1 428	1 428
$\text{HF}/6-31\text{G}^* [13]$ (0.960)	$^{10}\text{B}(\text{OH})_3$	477	567	567	764	927	1 112	1 112	1 117	1 615	1 615
	$^{11}\text{B}(\text{OH})_3$	476	567	567	736	927	1 110	1 110	1 117	1 562	1 562

由表2可以看出,发生硼同位素效应的频率位置在  $400 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  之间,处于中红外区。本工作采用 B3LYP/6-31G 方法计算得到的振动频率与 HF/6-31G \* 方法<sup>[13]</sup>相比,更接近于表中所列实验值<sup>[6]</sup>,这是由于从头算法(HF)忽略了电子的相关效应,其计算结果往往存在较大的系统性误差。计算时假设 O-H 为单一质点,但事实上 O-H 键为共价键,具有更多的自由度,  $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$  的振动模型并非严格服从  $D_{3h}$  与  $T_d$  对称;另外 Urey 模型仅用简谐振动频率,因此通常需要对计算得到的频率进行标度校正,以减少理论水平不足和振动非谐性而产生的误差。本研究选用 Zeebe<sup>[15]</sup> 推荐的标度因子(0.979 2)进行校正,由表2中数据可见,经过标度因子校正后, $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$  和  $^{11}\text{B}(\text{OH})_3$  的振动频率与实验值更贴近。由于缺少  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  核素同位素振动频率的实验数据,无法进行必要的比较分析,因此选用了相同的标度因子对  $^{10}\text{B}(\text{OH})_4^-$  和  $^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-$  的计算频率进行校正。

### 2.3 RPFR 与平衡常数 K 的计算

将表2中经校正后计算得到的振动频率代入公式(5)和(6)可求出  $\text{B}(\text{OH})_3$  和  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  在不同温度下的简约配分函数比  $\text{RPFR}[\text{B}(\text{OH})_3]$  和  $\text{RPFR}[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ ,其中,25 °C 时,  $\text{RPFR}[\text{B}(\text{OH})_3]$  和  $\text{RPFR}[\text{B}(\text{OH})_4^-]$  分别为 1.233 2 和 1.202 3。聚硼酸离子  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$

和  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$  兼有三角形面结构和四面体结构。其中  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$  是由两个三角形基团  $\text{B}(\text{OH})_3$  和一个四面体基团  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  组成,  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$  由一个三角形基团和两个四面体基团组成(图1)。因此  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$  和  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$  的简约配分函数比 RPFR 可近似表示为<sup>[3]</sup>:

$$\text{RPFR}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-] = \frac{2\text{RPFR}[\text{B}(\text{OH})_3] + \text{RPFR}[\text{B}(\text{OH})_4^-]}{3} \quad (7)$$

$$\text{RPFR}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}] = \frac{\text{RPFR}[\text{B}(\text{OH})_3] + 2\text{RPFR}[\text{B}(\text{OH})_4^-]}{3} \quad (8)$$

将已计算得到的  $\text{RPFR}[\text{B}(\text{OH})_3]$  和  $\text{RPFR}[\text{B}(\text{OH})_4^-]$  值带入公式(7)和(8),可分别得到  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$  和  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$  在 25 °C 时的简约配分函数比  $\text{RPFR}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-]$  和  $\text{RPFR}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}]$ ,分别为 1.222 9 和 1.212 1。

同种核素在树脂相和溶液相间的简约配分函数比相差很小<sup>[3]</sup>,因此  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$  在树脂相上的 RPFR 可分别用上述计算得到的 1.202 3、1.222 9、1.212 1 数值近似表示,结合公式(1)进而可求出离子交换色谱法分离硼同位素过程中,不同同位素离子交换反应的平衡常数,计算结果列于表3。

表3 不同硼同位素交换反应的平衡常数

反应	平衡常数
$^{10}\text{B}(\text{OH})_3 + ^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- \xrightleftharpoons{K_1} ^{11}\text{B}(\text{OH})_3 + ^{10}\text{B}(\text{OH})_4^-$	$K_1 = 1.025 7$
$^{10}\text{B}(\text{OH})_3 + ^{(11,10,10)}\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-} \xrightleftharpoons{K_2} ^{11}\text{B}(\text{OH})_3 + ^{(10,10,10)}\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$	$K_2 = 1.017 2$
$^{10}\text{B}(\text{OH})_3 + ^{(11,10,10)}\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^- \xrightleftharpoons{K_3} ^{11}\text{B}(\text{OH})_3 + ^{(10,10,10)}\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$	$K_3 = 1.008 4$

表3中,  $K_1 > K_2 > K_3$ ,说明平面三角形结构  $\text{B}(\text{OH})_3$  和四面体结构  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  间的同位素效应最为显著,同位素  $^{10}\text{B}$  优先在  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  中富集,这与文献[3]结果一致。通常强碱性阴离子交换树脂具有较高的硼同位素分离因子<sup>[2]</sup>,由本工作计算得到的平衡常数可知,其主要原因之一应是强碱性条件下树脂相存在较多的  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,同位素交换反应的平衡常数较大,更多的  $^{10}\text{B}$  在树脂相得到富集;弱碱性树脂分离因子偏小,是由于树脂相  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  核素的比例减

小,降低了液固两相间的硼同位素效应;而阳离子交换树脂不能实现硼同位素分离,是因为在阳离子树脂相仅存在  $\text{B}(\text{OH})_3$ ,与外部溶液相的主核素相同,同种核素在两相间的 RPFR 差异很小,平衡常数近似为 1,即两相之间几乎不发生同位素交换反应,故而无法实现分离。

### 3 结论

本研究用量子化学密度泛函理论在 B3LYP/6-31G 水平下对离子交换色谱法分离

硼同位素中阴离子树脂相存在的几种主要硼核素进行了几何结构优化和振动频率计算,得到25 °C时, $B(OH)_3$  与  $B(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_5^{2-}$  和  $B_3O_3(OH)_4^-$  所发生同位素交换反应的平衡常数分别为 1.025 7、1.017 2 和 1.008 4。该结果表明,同位素 $^{10}B$  优先在  $B(OH)_4^-$  中富集,其次是  $B_3O_3(OH)_5^{2-}$  与  $B_3O_3(OH)_4^-$ 。

### 参考文献:

- [1] 蒋少涌. 硼同位素及其地质应用研究[J]. 高校地质学报, 2000, 6(1): 1-16.
- [2] 白鹏, 郭宏杰, 李晓峰, 等. 离子交换色谱法分离硼同位素的研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(2): 190-193.
- [3] Kakihana H, Kotaka M, Satoh S, et al. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1977, 50(1): 158-163.
- [4] Oi T, Kato J, Ohsaka T, et al. Boron isotopes fraction accompanying boron mineral formation from aqueous boric acid-sodium hydroxide solutions at 25 °C [J]. Geochim J, 1991, 25: 377-385.
- [5] Sonoda A, Makita Y, Ooi K, et al. PH-dependence of the fraction of boron isotopes with N-Methyl-D-Glucamine resin in aqueous solution systems [J]. Bull Chem Soc Jpn, 2000, 73: 1 131-1 133.
- [6] Oi T. Calculation of reduced partition function ratios of monomeric and dimeric boric acids and borates by the ab initio molecular orbital theory [J]. Nucl Sci Technol, 2000, 37: 166-172.
- [7] Rustad JR, Bylaska EJ, Jackson VE, et al. Calculation of boron isotope fractionation between  $B(OH)_3(aq)$  and  $B(OH)_4^-(aq)$  [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74: 2 843-2 850.
- [8] Klochko Kateryna, Kaufman AJ, Yao Weng Sheng, et al. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 248: 276-285.
- [9] Byrne RH, Yao Wensheng, Klochko Kateryna, et al. Experimental evaluation of the isotopic exchange equilibrium  $^{10}B(OH)_3 + ^{11}B(OH)_4^- = ^{11}B(OH)_3 + ^{10}B(OH)_4^-$  in aqueous solution [J]. Deep-Sea Research: Part I, 2006, 53: 684-688.
- [10] Ono Y, Fujii Y, Ishida T. A density functional theory study applied for carbon and oxygen isotope effects in the system  $Ni(CO)_4/CO$  [J]. Chemical Physics Letters, 2004, 390: 421-426.
- [11] Bigeleisen J, Mayer MG. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions [J]. Chem Phys, 1947, 15: 261-267.
- [12] Peak D, Luther GW, Sparks DL. ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67: 2 551-2 560.
- [13] Liu Yun, Tossell JA. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(16): 3 995-4 006.
- [14] Muetterties E. The chemistry of boron and its compounds [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1967.
- [15] Zeebe RE. Stable boron isotope fractionation between dissolved  $B(OH)_3$  and  $B(OH)_4^-$  [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69: 2 753-2 766.