

УДК 546.06:543.51

## ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА $^{13}\text{C}$ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Бреева Н.В.

*ООО «Химвэй Лимитед», Москва, e-mail: n\_breeva@mail.ru*

Препараты на основе тяжелого изотопа углерода  $^{13}\text{C}$  в настоящее время находят широкое применение для диагностики различных заболеваний и неинвазивных исследований. Одним из основных методов производства тяжелого изотопа углерода является низкотемпературная ректификация монооксида углерода. Смесь изотопов углерода с содержанием  $^{13}\text{C}$  1,104 % ат. разделяют в каскаде ректификационных насадочных колонн. Процесс ректификации осуществляется в области криогенных температур (порядка 80 К) при давлении, близком к атмосферному (оптимальное давление 86,6 кПа). Статья посвящена масс-спектрометрическому анализу монооксида углерода изотопно обогащенного по  $^{13}\text{C}$  и  $^{18}\text{O}$ . Пренебрежение содержанием молекул  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  в обогащенном CO не приводит к существенным ошибкам при расчете концентраций  $^{18}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}$  по данным масс-спектрометрического анализа. Расчет скорости гомомолекулярного изотопного обмена CO:  $^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O} \leftrightarrow ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  по отношению I30/I31, как это обычно делается в случае CO с меньшими концентрациями тяжелых изотопов, для сильно обогащенного CO может приводить к ошибочным результатам. Результаты исследования могут быть использованы при проведении научно-исследовательских работ для анализа изотопного состава углерода в виде CO и в производстве углерода  $^{13}\text{C}$  методом низкотемпературной ректификации.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрический анализ CO, анализ изотопного состава углерода в виде CO, низкотемпературная ректификация монооксида углерода

## APPLICATION OF MASS-SPECTROMETRIC ANALYSIS IN MONITORING OF PRODUCTION $^{13}\text{C}$ BY METHOD OF THE LOW-TEMPERATURE RECTIFICATION OF MONOXIDE OF CARBON

Breeva N.V.

*Chemway limited Co.ltd, Moscow, e-mail: n\_breeva@mail.ru*

Medicines on the basis of heavy isotope of carbon  $^{13}\text{C}$  find broad application for diagnosis of various diseases and noninvasive researches now. One of the main methods of production of heavy isotope of carbon is the low-temperature rectification of monoxide of carbon. Mix of isotopes of carbon with the maintenance of  $^{13}\text{C}$  1.104% divide in a cascade of rectification packed columns. Process of rectification is carried out in the field of cryogenic temperatures (about 80K) with a pressure, the close to atmospheric (optimum pressure of 86.6 kPa). This article is dedicated to carbon monoxide mass-spectrometric analysis isotopno enriched on  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$ . The neglect the content of molecules of  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  in enriched CO does not lead to essential mistakes when calculating concentration  $^{18}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}$  according to mass-spectrometric analysis. Calculation of speed of homomolecular exchange of carbon monoxide:  $^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O} \leftrightarrow ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  on I30/I31 relation as it usually becomes in a case CO with smaller concentration of heavy isotopes, for strongly enriched CO can result in inaccurate results. Results of a research can be used when carrying out scientifically research works for the analysis of isotope composition of carbon in the form of carbon monoxide and in production of carbon  $^{13}\text{C}$  by method the low-temperature rectification.

**Keywords:** mass-spectrometric analysis CO, the analysis of isotope composition of carbon in the form of CO, the low-temperature rectification of monoxide of carbon

Углерод имеет два стабильных изотопа  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ , последний содержится в природном углероде в количестве 1,108 % ат. У углерода есть долгоживущий  $\beta$ -радиоактивный изотоп  $^{14}\text{C}$ , который используется как меченый атом (период полураспада 5568 лет). В связи с широким применением изотопных методов в медицине и биологии, потребность в стабильных изотопах углерода в последнее время неуклонно растет и измеряется десятками килограммов в год и более. Среди современных биомедицинских применений особо следует отметить использование меченых стабильным изотопом углерода  $^{13}\text{C}$  препаратов для целей неинвазивных (без вторжения в организм) исследова-

ований организма, в частности для диагностики и сопровождения терапии целого ряда гастроэнтерологических заболеваний с помощью дыхательных тестов [1; 2]. Этот подход активно развивается в настоящее время как альтернатива применению в медицинской диагностике радиоактивного изотопа углерода  $^{14}\text{C}$ . Метод введения препаратов  $^{13}\text{C}$  с последующим контролем изотопного состава выдыхаемого  $\text{CO}_2$  широко используется для диагностики *Helicobacter Piloni* при клинических исследованиях.

Из многочисленных соединений углерода практическое применение в качестве рабочего вещества для разделения изотопов углерода методом ректификации получил

монооксид углерода CO. Нормальная температура кипения CO  $T_{\text{кип.}} = 81,61$  К, температура плавления  $T_{\text{пл}} = 68,09$  К, теплота испарения 6040 Дж/моль, плотность жидкости при нормальной температуре кипения 740 кг/м<sup>3</sup> [3].

По Джонсону [3] для определения коэффициента разделения изотопов углерода при равновесии жидкость – пар  $\alpha$  (в системе  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ) в интервале температуры 68,2–81,2 К можно пользоваться уравнением:

$$(\alpha - 1) = \frac{78,2}{T^2} - \frac{0,394}{T}. \quad (1)$$

Тяжелым изотопом  $^{13}\text{C}$  обогащается жидкая фаза. В качестве хладагента используется жидкий азот.

Присутствие в оксиде углерода молекул  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ , менее летучих, чем  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ , и чрезвычайно малая в условиях криогенной ректификации скорость реакции изотопного обмена  $^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O} \leftrightarrow ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  вызывает разбавление нижнего продукта углеродом  $^{12}\text{C}$ , что не позволяет непосредственно получить ректификацией CO продукт с концентрацией  $^{13}\text{C}$  более 92%. Для того чтобы добиться более высокой концентрации  $^{13}\text{C}$  и осуществить одновременно концентрирование по  $^{13}\text{C}$  и  $^{18}\text{O}$ , необходимо предварительно провести в соответствующих условиях указанную выше реакцию изотопного обмена, с получением наиболее летучей и наименее летучей форм CO. Однако в условиях ректификации эта реакция не протекает с достаточной скоростью.

Первая каскадная установка для получения изотопа  $^{13}\text{C}$  методом низкотемпературной ректификации CO была создана в 50-х годах в Англии. Установка работала с питанием 20 л/час CO и производила 0,42 г/сутки углерода с концентрацией  $^{13}\text{C}$  до 60–70%. На расстоянии 0,35 м от нижнего конца второй колонны периодически отбиралось некоторое количество газа, путем термической диссоциации CO устанавливалось изотопное равновесие:  $^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O} \leftrightarrow ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и затем смесь  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  подавалась обратно в колонну. Таким образом, искусственно было достигнуто обогащение  $^{13}\text{C}$  от 60 до 70%.

Компанией Prochem (Англия) методом ректификации CO была получена концентрация  $^{13}\text{C}$  до 97,7%. На колонне длиной 12,5 м и диаметром 19 мм в качестве исходного продукта использовали смесь следующего изотопного состава:  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -90,4%,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ -6,2%,  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -0,5%,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -2,9%.

В результате отбора было получено:  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -92,4%,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ -2,1%,  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -5,36%,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -0,14%. Таким образом, за счет компонента  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  была увеличена концентрация  $^{13}\text{C}$  до 97,7% [3].

В дальнейшем были созданы установки криогенной ректификации CO в США в Лос-Аламосе в 1969 г., большей производительности в 1979–1980 гг. там же, в СССР – НИИ стабильных изотопов [3].

В 2002 г. на площадке РНЦ «Курчатовский институт» был создан экспериментальный модуль получения углерода  $^{13}\text{C}$  методом криогенной ректификации CO. Модуль состоит из двух ступеней с высотой насадочного слоя около 39 м в каждой. В отборе первой ступени можно получить  $^{13}\text{C}$  с концентрацией 25–30%, в отборе второй ступени можно получить до 92%  $^{13}\text{C}$ . Начальное обогащение производилось лазерным методом [4].

Целью исследования являлась разработка лабораторной методики анализа изотопно обогащенного по углероду 13 и кислороду 18 монооксида углерода масс-спектрометрическим методом. Определение погрешностей анализа и устранение их влияния.

#### Материалы и методы исследования

Масс-спектрометрический изотопный анализ – это количественное определение содержания изотопов вещества в исследуемом объекте, являющемся специально подготовленным химическим соединением анализируемого элемента. Исследуемый образец при масс-спектрометрическом изотопном анализе – это газ (или пар легколетучей жидкости). Близость физико-химических свойств и потенциалов ионизации изотопов одного элемента предопределяет выбор методов ионизации, используемых в изотопном анализе. Практически для изотопного анализа газовых проб идеальным является электронный удар, для чего энергия ионизирующих электронов выбирается в диапазоне 70–100 эВ, что обеспечивает не только высокую эффективность, но и равную вероятность ионизации для всех изотопов элемента.

Источниками ошибок в масс-спектрометрическом анализе являются: фракционирование при натекании газа в ионный источник и откачке его диффузионными насосами, изотопные эффекты в ионном источнике, «вольт-эффект».

При изотопном анализе различие измеряемых ионных токов очень велико, что мо-

жет приводить к существенным ошибкам. Причинами ошибок могут быть непостоянство сопротивления на входе усилителя, нестабильность полей, нелинейность усилителя измерительного прибора. К ошибкам приводит неполное разделение пиков ионного тока (недостаточная разрешающая способность прибора).

Результаты анализа могут быть сильно искажены за счет фона прибора. Введение поправок на фон осуществляется путем вычитания высоты пика фона из высоты соответствующего пика в масс-спектре анализируемого вещества.

К серьезным ошибкам может приводить загрязнение пробы веществами, массовые пики которых совпадают с пиками анализируемого соединения. Поэтому требуется проверка на содержание в пробе примесей и оценка их влияния на результаты анализа.

Возможны ошибки за счет уменьшения давления в системе напуска. Систематическую ошибку за счет падения давления, достигающую 1%, можно исключить, многократно записывая спектр и соединяя на масс-спектрограмме основания и максимумы повторно снятых пиков, соответствующие одному и тому же времени.

В тех случаях, когда интересуются не абсолютной величиной отношения концентраций изотопов, а изменением этого отношения по сравнению со стандартом, многие из перечисленных выше ошибок автоматически устраняются. Относительная ошибка анализа в большинстве случаев не превышает 1%.

Масс-спектр изотопно обогащенного СО приведен на рисунке.

При анализе изотопного состава углерода в СО по ионам с массовыми числами 28 ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ), 29 ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ), 30 ( $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ ) и 31 ( $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ) следует учитывать, что пики 29 и 30 являются сложными. При равновероятностном распределении изо-

топных молекул масс-спектр СО можно записать следующим образом:

$$I_{28} = I(^{12}\text{C}^{16}\text{O}),$$

$$I_{29} = I(^{12}\text{C}^{17}\text{O}) + I(^{13}\text{C}^{16}\text{O}) = I(^{12}\text{C}^{17}\text{O}) + I_{28} * x,$$

$$I_{30} = I(^{12}\text{C}^{18}\text{O}) + I(^{13}\text{C}^{17}\text{O}) = I(^{12}\text{C}^{18}\text{O}) + (I_{29} - I_{28} * x),$$

$$I_{31} = I(^{13}\text{C}^{18}\text{O}) = [I_{30} - (I_{29} - I_{28} * x) * x] * x,$$

где  $x = [^{13}\text{C}]/[^{12}\text{C}]$ ,  $I$  – интенсивности соответствующих ионных токов.

Величину  $x$  можно найти, решив уравнение:

$$I_{28} * x^3 - I_{29} * x^2 + I_{30} * x - I_{31} = 0.$$

Обозначим  $I_{28} = a_1$ ,  $I_{29} = a_2$ ,  $I_{30} = a_3$ ,  $I_{31} = a_4$ .

Если  $x < 1$ , то решение основано на следующих соотношениях:

$$Q = \frac{\left(3a_3 - \frac{a_2^2}{a_1}\right)}{9a_1},$$

$$R = \frac{\left[\left(-\frac{9a_2a_3}{a_1}\right) + 27a_4 + \left(\frac{2a_2^3}{a_1^2}\right)\right]}{54a_1},$$

$$p = \sqrt[3]{R + \sqrt{Q^3 + R^2}},$$

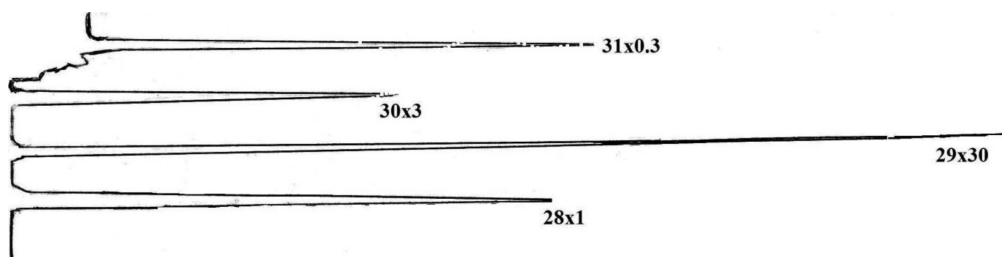
$$T = \sqrt[3]{R - \sqrt{Q^3 + R^2}}.$$

Если  $Q^3 + R^2 \geq 0$ , то

$$x = p + T + \frac{a_2}{3a_1}.$$

Если  $Q^3 + R^2 < 0$ , то

$$x = 2\sqrt[3]{-Q} \cos \left\{ 3^{-1} \cos \left[ \frac{R}{(-Q)^{\frac{3}{2}}} \right] \right\} + \frac{a_2}{3a_1}.$$



Масс-спектр изотопно обогащенного СО

Определив  $x$ , легко разделить сложные пики  $I_{29}$  и  $I_{30}$  и рассчитать концентрации всех изотопных молекул CO.

Так как термодинамический изотопный эффект в реакции гомомолекулярного изотопного обмена CO отсутствует, то константа равновесия гомомолекулярного изотопного обмена равна отношению произведений чисел симметрии ( $\sigma$ ) молекул исходных веществ и продуктов реакции:  $K_{ГМИО} = [\sigma(^{13}\text{C}^{16}\text{O}) \cdot \sigma(^{12}\text{C}^{18}\text{O})] / [\sigma(^{13}\text{C}^{18}\text{O}) \cdot \sigma(^{12}\text{C}^{16}\text{O})] = 1$ .

Поскольку при изотопном обмене между молекулами монооксида углерода атомные концентрации изотопов не меняются, на основании изотопно уравновешенного газа по масс-спектру исходного обогащенного тяжелыми изотопами CO можно рассчитать в последнем содержание различных изотопных молекул.

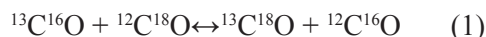
### Результаты исследования и их обсуждение

Нами был проведен полный изотопный анализ обогащенного тяжелыми изотопами монооксида углерода. Анализ проводили на масс-спектрометре МИ1309. Данный прибор предназначен для периодического анализа изотопного состава газов, жидкостей и твердых веществ и относится к статическим приборам с геометрической фокусировкой.

Результаты анализа монооксида углерода приведены в табл. 1, из которой видно, что в обогащенном продукте содержатся в основном молекулы  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  (87,73%) и  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  (9,7%). Присутствие последних снижает максимально достижимую концентрацию изотопа  $^{13}\text{C}$ . Атомные концен-

трации тяжелых изотопов в обогащенном CO равны:  $[^{13}\text{C}] = 0,8859$ ,  $[^{17}\text{O}] = 0,0027$ ,  $[^{18}\text{O}] = 0,1052$ .

Для получения 99% по  $^{13}\text{C}$  монооксида углерода в модуле конечного концентрирования, необходимо предварительно провести изотопное уравнивание по реакции:



в каталитическом реакторе изотопного обмена. В данной работе изотопное уравнивание проводили статическим методом с принудительной циркуляцией газа на высокоактивном катализаторе НТК-10-2ФМ по методике, описанной в работе [5].

Параллельно с реакцией (1) идут реакции:



Пренебрежение содержанием молекул  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  в обогащенном CO не приводит к существенным ошибкам при расчете концентраций  $^{18}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}$  по данным масс-спектрометрического анализа ( $[^{13}\text{C}] = 0,8878$ ,  $[^{18}\text{O}] = 0,1056$ ). Однако расчет скорости гомомолекулярного обмена CO реакции (1) по отношению к I30/I31, как это обычно делается в случае CO с меньшими концентрациями тяжелых изотопов, для сильно обогащенного CO может приводить к ошибочным результатам. При уравнивании в результате одновременного протекания реакций (1)–(3) составляющие суммарного ионного тока массы 30 меняются в противоположном направлении:  $I(^{13}\text{C}^{17}\text{O})$  увеличивается,  $I(^{12}\text{C}^{18}\text{O})$  уменьшается, что приводит к существенному различию величин  $I_{30}/I_{31}$  и  $[^{12}\text{C}^{18}\text{O}]/[^{13}\text{C}^{18}\text{O}]$  в уравновешенном газе (табл. 2).

Таблица 1

Молекулярный состав CO

№	Молекула	Молекулярная масса	CO природного изотопного состава	Обогащенный CO		
				$C_0$	$C_\infty$	$C_\infty - C_0$
1	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	28	0,986534	0,0148	0,1018	+ 0,0870
2	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	29	0,011053	0,8773	0,7903	-0,0870
3	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	29	0,000370	0,0023	0,0003	-0,0020
4	$\Sigma$	29	0,011423	0,8796	0,7906	-0,0890
5	$^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	30	0,000004	0,0004	0,0024	+ 0,0020
6	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	30	0,002016	0,0970	0,0120	-0,0850
7	$\Sigma$	30	0,002020	0,0974	0,0144	-0,0830
8	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	31	0,000023	0,0082	0,0932	+ 0,0850



Таблица 2

Влияние содержания  $^{17}\text{O}$  в  $\text{CO}$  на расчет отношений концентраций изотопных молекул  $\text{CO}$  по пикам ионного тока

№	Обогащенный $\text{CO}$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$\frac{I_{28}}{I_{29}}$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}/^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	$\frac{I_{30}}{I_{31}}$
1	до уравнивания	0,0169	0,0168	11,83	11,88
2	после уравнивания	0,1288	0,1288	0,1288	0,1545

Одним из возможных источников ошибок в анализе  $\text{CO}$  может являться загрязнение анализируемой пробы воздухом из-за наложения пиков  $^{14}\text{N}_2$  и  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  на пики  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , при ионизации которой образуются ионы  $\text{CO}^+$ . Если количество примесей невелико, то зная распределение интенсивностей в масс-спектрах воздуха и  $\text{CO}_2$  при тех же условиях ионизации, можно ввести соответствующие поправки. Например, измерив высоту пика  $I_{32}$  можно рассчитать количество атмосферного азота в пробе:

$$\% \text{атм. азота} = \frac{KI_{32}100}{I_{28} + I_{29} + I_{30}},$$

где

$$K = \frac{I_{28} + I_{29} + I_{30}}{I_{32}} \approx \frac{I_{28}}{I_{32}}$$

определяется из масс-спектра воздуха. Хотя содержание азота в воздухе в 4 раза больше содержания кислорода, неправильно считать, что  $K = 4$ , так как вероятность ионизации азота и кислорода различна. Отношение интенсивностей  $I_{28}/I_{32}$  при анализе воздуха зависит также и от других факторов. Величину этого отношения необходимо определять экспериментально.

### Заключение

В результате данного исследования была разработана лабораторная методика анализа изотопно обогащенного по углероду 13 и кислороду 18 монооксида углерода масс-спектрометрическим методом. Наличие изотопных молекул  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  в обогащенном  $\text{CO}$  не приводит к существенным ошибкам при расчете concentra-

ций  $^{18}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}$ . Значительную ошибку в результаты анализа может внести примесь атмосферного воздуха, попавшая в пробу. Если количество попавшей примеси атмосферного воздуха невелико, то можно сделать соответствующую поправку, внесение которой не оказывает влияния на показатели точности результатов определения углерода 13 и кислорода 18 в пробе.

### Список литературы / References

1. Рапопорт С.А., Шубина Н.А. С-Дыхательный тест – возможности и ограничения в диагностике заболеваний органов пищеварения. М.: Медицинское информационное агентство, 2014. 240 с.
2. Rapoport S.A., Shubina N.A. S-respiratory test opportunities and restrictions in diagnosis of diseases of the digestive system. M.: Medicinskoe informacionnoe agentstvo, 2014. 240 p. (in Russian).
3. Плавник Р.Г., Невмержицкий В.И., Буторова Л.И., Плавник Т.Э. Сравнительная оценка масс-спектрометрии и инфракрасной спектрометрии при проведении  $^{13}\text{C}$ -урезного дыхательного теста на helicobacter pylori // Клиническая медицина. 2015. № 9. Т. 23. С. 42–45.
4. Plavnik R.G., Nevmerzhitsky V.I., Butorova L.I., Plavnik T.E. Comparative assessment of mass-spectrometry and infrared spectrometry used in  $^{13}\text{C}$ -urea breath test for Helicobacter pylori // Klinicheskaia meditsina. 2015. № 9. Т. 23. Р. 42–45 (in Russian).
5. Зельвенский Я.Д., Хорошилов А.В. Получение стабильных изотопов углерода криогенной ректификацией оксида углерода // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 25–31.
6. Zelvensky Ya.D., Horoshilov A.V. Receiving stable isotopes of carbon cryogenic rectification of carbon oxide // Chemical industry. 1999. № 4. P. 25–31 (in Russian).
7. Григорьев Г.Ю., Устинов А.Л. Медицинские изотопы: O-18, C-13, XE-129. М., 2009. 133 с.
8. Grigoriev G.Yu., Ustinov A.L. Medical isotopes: O-18, S-13, XE-129. M., 2009. 133 p.
9. Бреева Н.В. Реакция окисления  $\text{CO}$  и изотопный обмен в молекулах  $\text{CO}$  на диоксиде церия // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2018. № 1. С. 28–36.
10. Breeva N.V. Carbon Monoxide Oxidation Reaction and Isotopic Exchange Reaction Over  $\text{CeO}_2$  Catalyst // Bulletin of the Tver State University. Series: Chemistry. 2018. № 1. P. 28–36 (in Russian).