

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



6/II-78

12 - 11055

A-722
702/2-78

И.Драйер, Р.Драйер, Ю.Норсеев, В.Халкин

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ И ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

J^- , Br^- , JO_3^- , BrO_3^- и JO_4^-

В РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛФОРМАМИД - АММИАК

1977

12 - 11055

И.Драйер, Р.Драйер, Ю.Норсеев, В.Халкин

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ И ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ
 J^- , Br^- , JO_3^- , BrO_3^- И JO_4^-
В РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛФОРМАМИД - АММИАК

Направлено в "Radiochemical and Radioanalytical Letters"

Институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Драйер И. и др.

12 - 11055

Электрофорез и хроматография на бумаге I^- , Br^- , IO_3^- , BrO_3^- и IO_4^- в растворах диметилформамид-аммиак

Применение смеси диметилформамид-аммиак для электрофореза и бумажной хроматографии позволяет проводить четкое разделение периодата, иодата и иодида.

При элюировании анионов йода на бумаге раствором диметилформамида- NH_4OH наблюдается зависимость Rf для иодата от состава раствора. Для бромата такой зависимости обнаружено не было.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Методы хроматографии и электрофореза на бумаге, разработанные для разделения анионных форм брома и йода /1-15/, благодаря своей простоте и наглядности результатов очень удобны при исследовании свойств пятого галогена - астата. Например, электрофорез успешно применялся в первых опытах по получению семи-валентного астата /16,17/. В этих работах при идентификации валентных форм астата предполагали, что их относительная подвижность подобна соответствующим соединениям йода: в точке нанесения оставался пер-астатат, а астатат мигрировал вдвое медленнее аста-тида. Предположение о похожем поведении анионов йода и астата при их ультрамикрoконцентрациях в растворах очевидно, должно быть справедливо не только для нейтральных растворов Na_2SO_4 , но и для других электролитов, в том числе и для щелочных /18-21/. Последние предпочтительней использовать при электрофорезе галогенов, поскольку известно, что в них не происходит восстановления периодата бумагой или в результате фотохимических реакций, как это наблюдалось в нейтральных и кислых растворах /22,23/.

Наши предварительные опыты по электрофорезу на бумаге анионов йода в растворах различного состава с $pH > 7$ показали, что наиболее четкие разделения и воспроизводимые результаты получались с электролитами, содержащими диметилформамид /DMF/ и аммиак. Хорошие результаты были получены и при использовании этих растворов в качестве элюентов в бумажной хроматографии.

Настоящая статья посвящена, в основном, исследованию поведения валентных форм йода при электрофорезе и хроматографии на бумаге в растворах DMF- NH_4OH .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Свободные от носителей радионуклиды ^{131}J и ^{125}J в форме иодидов и бромид, меченный ^{82}Br /200 мКи/г/, были приобретены через контору "Изотоп".

Иодат получали окислением иодида перманганатом в 0,2 М NaOH 24 . Окислитель восстанавливали этанолом и двуокись марганца отфильтровывали. Потерь йода с осадком не происходило.

Периодат готовили путем окисления иодида гипохлоритом 25 . Полученный препарат был 0,7М по KOCI и 1М по KOH.

Бромат готовили путем окисления бромида тетрафторидом ксенона /5-10 мг/мл/ в 0,2М NaOH.

Электрофорез проводили при разности потенциалов 1000-1200 В /20-30 В/см/ на бумаге ватман 1. Бумажные полоски помещались между охлаждаемыми водой металлическими пластинами, изолированными теф-

лоновой пленкой толщиной 40 мкм. Такая конструкция обеспечивала эффективный теплоотвод в процессе электрофореза.

Восходящую бумажную хроматографию проводили на бумаге ватман I или FN-II / ГДР, VEB-Niederschlag/.

Местонахождение соединений галогенов на полосках бумаги после электрофореза или хроматографии определяли радиометрически.

Применялись реактивы квалификации "химически чистые".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В слабощелочном электролите ДМФ- 3М NH₄OH, при объемном соотношении компонентов смеси 1:2, в процессе электрофореза происходило четкое разделение периодата, иодата и иодида /рис. 1/. Зоны активности имели четкие границы, периодат не восстанавливался

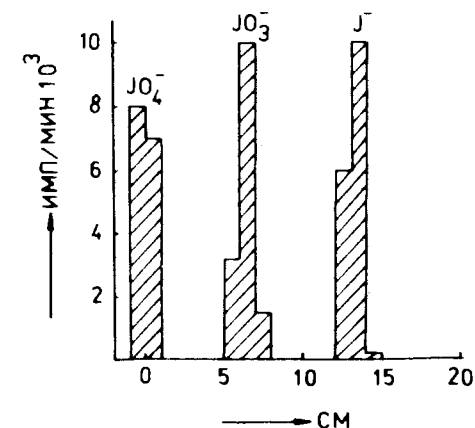


Рис. 1. Электрофоретическое разделение на бумаге анионов йода в состоянии без носителя в растворе ДМФ: 3М NH₄OH = 1:2, 1000 В, 20 В/см, 60 мин. На рисунке суммированы результаты электрофореза отдельных форм йода, выполненные одновременно на параллельных полосках бумаги.

Объемное отношение ДМФ: 3М NH₄OH

	1:2	1:1	2:1	4:1	6:1	8:1
<u>I⁻</u>						
Конц анионов						
без носителя	0,90	0,88	0,89	0,88	0,90	0,88
1·10 ⁻² М	0,89	0,88	0,90	0,88	0,89	0,90
<u>IO₃⁻</u>						
без носителя	0,74	0,63	0,42	0,21	0,18	0,05
1·10 ⁻² М	0,75	0,63	0,42	0,21	0,08	0,05
<u>IO₄⁻</u>						
без носителя	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1·10 ⁻² М	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

до иодата, как это наблюдалось в нейтральном растворе сульфата натрия /рис. 2/.

При использовании растворов ДМФ-3М NH_4OH для элюирования анионов йода на бумаге, была обнаружена зависимость R_f для JO_3^- от состава растворов. Скорость элюирования падала по мере уменьшения концентрации аммиака /табл./ . Благодаря этому эффекту можно было подобрать оптимальные для разделения иодата и иодида составы растворов. На величинах R_f анионов иода не сказывались добавки макроколичеств периодата, иодата и иодида к соответствующим препаратам радио-йода до концентрации 10^{-2} М. /табл./.

Положительным свойством элюирующих растворов ДМФ-3М NH_4OH является относительно слабое размытие заднего фронта, при движении зоны иодата /рис. 3/. Такая же картина наблюдается при элюировании иодида. Рис. 3 иллюстрирует также нестабильность микроколичеств периодата в кислых растворах: смесь JO_3^- и JO_4^- , результаты разделения которой показаны на рисунке, образовалась в течение 6 мин, за счет восстановления периодата в 0,1М HCl .

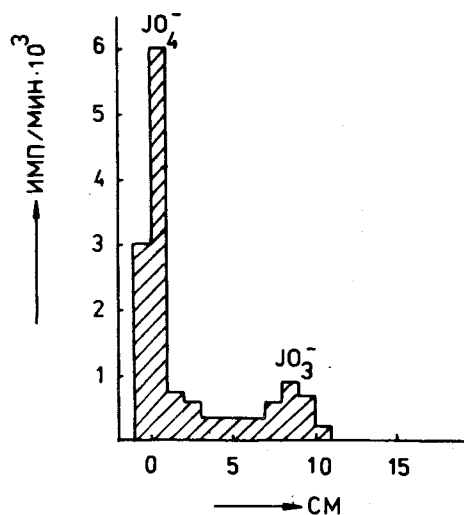


Рис. 2. Восстановление JO_4^- в процессе электрофореза на бумаге в нейтральном растворе 0,1М $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 1000$ В, 20 В/см, 45 мин.

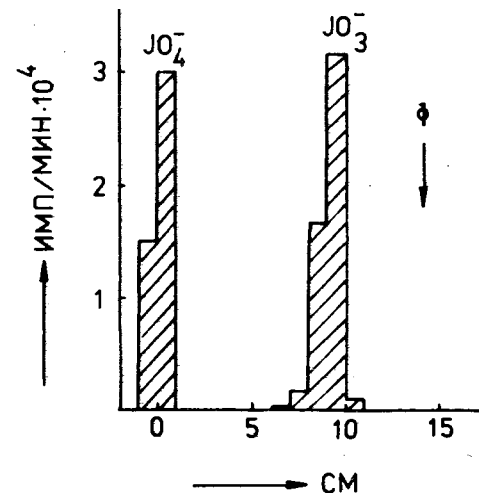


Рис. 3. Хроматография на бумаге в растворе ДМФ:3М $\text{NH}_4\text{OH} = 1:2$ смеси $\text{JO}_4^- - \text{JO}_3^-$, образовавшейся через 6 мин. после подкисления до 0,1М HCl исходного препарата периодата, свободного от носителя.

В отличие от иодата, бромат не был чувствителен к изменению объемных отношений ДМФ:3М NH_4OH . Скорость элюирования оставалась постоянной $R_f = 0,85$. Для Br^- $R_f \approx 0,95$. Очевидно, что из-за близких значений R_f бромид и бромата система ДМФ- NH_4OH не годится для разделения этих анионов путем хроматографирования на бумаге.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Если астатат имеет свойства, аналогичные иодату, то применение смеси ДМФ- NH_4OH и для электрофореза и для хроматографии на бумаге, очевидно, должно повысить достоверность идентификации и определения относительных количеств оксиданионов астата при изучении их поведения в растворах. Кроме того, система ДМФ- NH_4OH может представлять интерес с точки зрения хроматографического анализа на загрязнения окисленными формами йода препаратов радио-йода при их производстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. De Leach R.G., Prinkard C. *J.Chem.Educ.*, 1951, 28, p.461.
2. Lederer M., Ward F.L. *Anal.Chim.Acta*, 1952, 6, p.355.
3. Pollard F.H., McOmic J.F., Stevens H.M. *J.Sci. Rev.*, 1952, 34, p.21.
4. Gross P. *Chem. and Ind.*, 1957, p. 1597.
5. Lederer M. *Anal.Chim.Acta*, 1957, 17, p.606.
6. Halpern A. *Nukleonika*, 1961, 6, p.107.
7. Arnikar H.A., Tripathi T. *J.Chromatogr.*, 1962, 7, p.362.
8. Naeumann R. *J.Chromatogr.*, 1965, 18, p.385.
9. Thakir M.L. *Separ.Sci.*, 1970, 5, p.645.
10. Lederer M., Morpurgo L., Ossicini L. *J.Chromatogr.*, 1970, 50, p.475.
11. Sinibaldi M., Lederer M. *J.Chromatogr.*, 1971, 60, p.241.
12. Palagyi S., Zaduban M. *Radioisotopy*, 1970, 11, p.835.
13. Palagyi S., Zaduban M., Brutovsky M. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1971, 8, p.79.
14. Palagyi S., Zaduban M. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1970, 8, p.89.
15. Dreyer J., Dreyer R. *Phys.Chem.*, 1967, 236, p.121.
16. Nagyi G.A., Chalkin V.A., Norseev Yu.V. *Mag. Kemiai Foly*, 1967, 73, p.191.
17. Халкин В.А. и др. *ДАН СССР*, 1970, 195, с.623.
18. Chukla S.K., Bucher M., Adloff J.P. *J.Chromatogr.*, 1963, 10, p.93.
19. Dobici F., Grassini G. *J.Chromatogr.*, 1963, 10, p.98.
20. Cvoric J. *J.Chromatogr.*, 1969, 44, p.349.
21. Lederer M., Sinibaldi M. *J.Chromatogr.*, 1971, 60, p.275.
22. Das M., Heyn A.H.A., Agarwal R.P. *Talanta*, 1970, 17, p.925.
23. Galliford D.J.B., Nuttal R.H., Ottaway J.M. *Talanta*, 1972, 19, p.871.
24. Валь А.С., Боннер Н.А. *Использование радиоактивности при химических исследованиях. ИЛ., М., 1954, с.426.*
25. Зайцева Н.Г., Ло Вен-жун. *Радиохимия*, 1960, 2, с.614.

Рукопись поступила в издательский отдел
2 ноября 1977 года.