

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

3419/83

27/6-83

6-83-209

М.Миланов, А.Маринов, Чан Ким Хуанг,
В.Доберенц, Н.И.Журавлев, А.В.Саламатин,
Д.Василев, В.А.Халкин

СХЕМА АППАРАТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ
И МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СКОРОСТЕЙ
МИГРАЦИИ ИОНОВ
ГОРИЗОНТАЛЬНЫМ ИОННЫМ ЭЛЕКТРОФЕРЕЗОМ
В СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

1983

Один из методов изучения физикохимических свойств ионов в водных растворах основан на определении их подвижности в гомогенном электрическом поле. Метод позволяет судить об окислительных состояниях ионов, образовании ассоциатов и комплексных соединений и определять их константы устойчивости, исследовать кинетику некоторых реакций^{/1/}. Он свободен от влияния нежелательных в ряде случаев реакций, связанных с введением гетерогенных фаз, например ионообменных смол или экстрагентов, и удобен для исследования ультрамикроколичеств синтетических элементов, в частности астата. Этот последний член группы галогенов имеет наиболее долгоживущие изотопы с периодами полураспада меньше десяти часов. Из-за более электроположительного характера астата - его относят к полуметаллам - практически нельзя применять йод в качестве неизотопного носителя. Поэтому микроколичества астата не защищены от взаимодействия с неконтролируемыми примесями, которые всегда могут быть внесены в систему с гетерогенной фазой. В результате возможны случаи, когда побочные реакции осложняют или делают невозможной интерпретацию экспериментальных данных. Очевидно, что именно для астата наиболее удобны исследования свойств элемента методом измерения подвижности его ионов в электрическом поле.

В бесконечно разбавленных растворах, когда практически отсутствуют межионные взаимодействия, подвижность становится величиной, характеризующей ион, на которую влияет только взаимодействие иона с растворителем. Предельные подвижности ионов обычно определяют экстраполяцией на нулевую концентрацию величин подвижностей при конечных концентрациях электролитов. Для вычисления концентрационных подвижностей ионов чаще всего используют данные об эквивалентных электропроводностях и числа переноса, определенных с ошибкой порядка 0,1%. Очевидно, что такой путь не годится при работе с астатом либо с другими элементами, доступными только в ультрамикроколичествах. Нельзя использовать в данном случае и хорошо отработанную методику зонного электрофореза на пористых носителях из-за необходимости вводить ряд эмпирических коэффициентов и неизбежной адсорбции микроэлемента на развитых поверхностях, что снижает точность и воспроизводимость определений.

Предварительные эксперименты по определению скоростей миграции ионов горизонтальным зонным электрофорезом в свободных электролитах показали возможность получать таким методом воспроизводимые результаты^{/2/}. Нами был разработан более совершенный вариант метода^{/3/}, аппаратная схема организации которого и методика обработки полученных результатов приводятся в настоящей статье.

СХЕМА АППАРАТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Аппаратура для определения подвижности ионов в свободных электролитах является составной частью созданной в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ трехуровневой системы регистрации, обработки и анализа спектрометрической информации /4/ и находится на ее нижнем уровне /рис.1/. Базовой машиной нашей схемы является находящаяся на втором уровне мини-ЭВМ ЕС-1010. Она имеет оперативную память 64 Кбайт, накопитель на магнитном диске ЕС-5060 емкостью 700 Кбайт и два накопителя на магнитной ленте ЕС-5017. Связь управляющего крейта КАМАК с ЭВМ ЕС-1010 обеспечивается универсальным контроллером КК 004 и грейдером КУ 004 сигналов I /5,6/. Через управляющий крейт ЭВМ ЕС-1010 связана с функциональной клавиатурой, осциллографическим дисплеем, плоттером и выносным дисплеем СМ 7209. Связь с ними осуществляется с помощью интерфейсов КР 007, КИ 011, КИ 027 и КИ 025 соответственно /7-10/. Информация о распределении во времени активности по длине трубки, которая необходима для расчета подвижности, накапливалась в памяти многоканального амплитудного анализатора /ММА/ в стандарте КАМАК, работающего в режиме счета импульсов /11/. Анализатор подключен к управляющему крейту через входной регистр КР 007/7/. Для управления процессом передачи информации служили пультовой дисплей VT340 либо выносной дисплей СМ 7209. С их помощью перед передачей информации заполняли идентификатор из 72 десятичных знаков, характеризующий условия эксперимента. Идентификатор позволял находить на магнитной ленте запись результатов нужного эксперимента и переписывать ее на магнитный диск.

Для работы с ЭВМ и внешними устройствами мы использовали готовые программы /4/, список которых дается ниже.

INCL16 - передача массива 16-разрядных слов из памяти анализатора в ЭВМ ЕС-1010;

CAMINC - управление передачей массивов слов от многоканальных анализаторов в ЭВМ ЕС-1010 с помощью алфавитно-цифровых дисплеев, удаленных на расстояние до 200 м;

DISCMT - запись данных с диска на магнитную ленту;

MTDISC - запись данных с магнитной ленты на диск;

CMINMT - управление записью массивов слов от многоканальных анализаторов на магнитную ленту ЭВМ ЕС-1010 с помощью выносных дисплеев;

SUCHMT - распечатка каталога идентификатора с магнитной ленты;

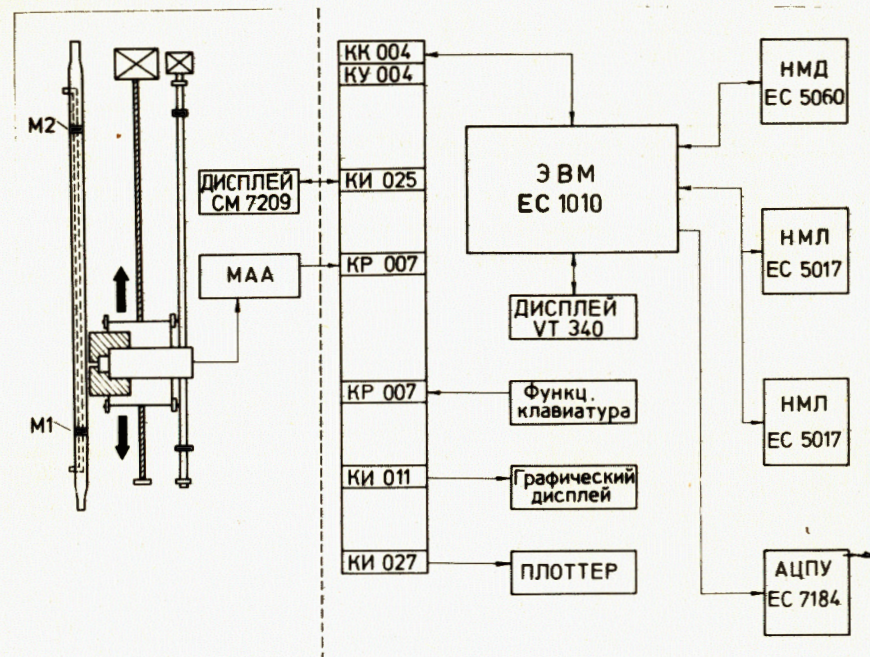


Рис.1. Структурная схема организации эксперимента.

MTNEW - поиск данных по идентификатору на магнитной ленте и запись их на диск;

ROSK - представление в графическом виде результатов измерений на экране осциллографического дисплея разработки ИЯФ ЧСАН /Ржеж/ с размером экрана 25x25 см и графическим полем 128x128 точек; просмотр и разметка характерных участков осуществляются с помощью функциональной клавиатуры;

МЕТМОМ - обработка заданного участка графика методом моментов /12/. Границы участка задаются с помощью графического дисплея и функциональной клавиатуры. Программа включается специальной клавишей функциональной клавиатуры, и результат может быть представлен на экране пультового дисплея, записан в памяти ЭВМ либо выведен на АЦПУ.

1. Определение подвижности ионов
по результатам измерений в единичном эксперименте

Определение концентрационной подвижности ионов сводится к точному определению скорости движения активной зоны при постоянных температуре и градиенте напряжения / E В/см/:

$$U_c = \frac{\Delta X}{\Delta t} \frac{1}{E}, \quad /1/$$

где ΔX - расстояние /см/, пройденное ионом за время Δt /с/. Скорость движения зоны определялась при непрерывном сканировании электромиграционной трубки со сцинтилляционным детектором, помещенным в свинцовую защиту с щелевым коллиматором. Благодаря более высокой скорости движения детектора вдоль трубки по сравнению со скоростью миграции активной зоны, последнюю можно было считать квазистационарной. Симметричная в начале эксперимента активная зона размывалась в процессе эксперимента, что мешало точному определению точки максимума. Поэтому скорость движения активной зоны мы определяли по смещению ее центра тяжести. Для определения точного местоположения зоны на внешнюю сторону электромиграционной трубки наносили активные метки M1 и M2. Одна из них, M1, принималась за начало координат, и относительно нее рассчитывалось расстояние, пройденное зоной за известный период времени. Расстояние между M1 и M2 известно с точностью $\pm 0,1$ см. Фрагменты записи информации после одного из экспериментов показаны на рис.2. В ходе эксперимента местоположение зоны удавалось зафиксировать от 8 до 20 раз. В координатах $X = \Phi(t)$ через эти точки проводили прямую и оценивали по формулам /3-6/ /13/ параметры линейного уравнения /2/ и их дисперсии:

$$X = \bar{X}^0 + \bar{W}t, \quad /2/$$

где \bar{X}^0 - постоянная, равная по величине расстоянию от места ввода активности до M1; X - расстояние от M1 до центра тяжести зоны через t секунд после начала миграции; \bar{W} - скорость движения зоны при числе экспериментальных точек n.

$$\bar{W} = \frac{n \sum t_i X_i - \sum t_i \sum X_i}{n \sum t_i^2 - (\sum t_i)^2}, \quad /3/$$

$$\bar{X}^0 = \frac{\sum t_i^2 \sum X_i^2 - \sum t_i X_i \sum t_i}{n \sum t_i^2 - (\sum t_i)^2}, \quad /4/$$

$$S_{\bar{W}}^2 = \frac{S^2}{n \sum t_i^2 - (\sum t_i)^2}, \quad /5/$$

$$S_{\bar{X}^0}^2 = S^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{(\frac{1}{n} \sum t_i)^2}{n \sum t_i^2 - (\sum t_i)^2} \right], \quad /6/$$

где

$$S^2 = \frac{1}{n-2} \sum (X_i - \bar{X}^0 - \bar{W}t_i)^2. \quad /6'/$$

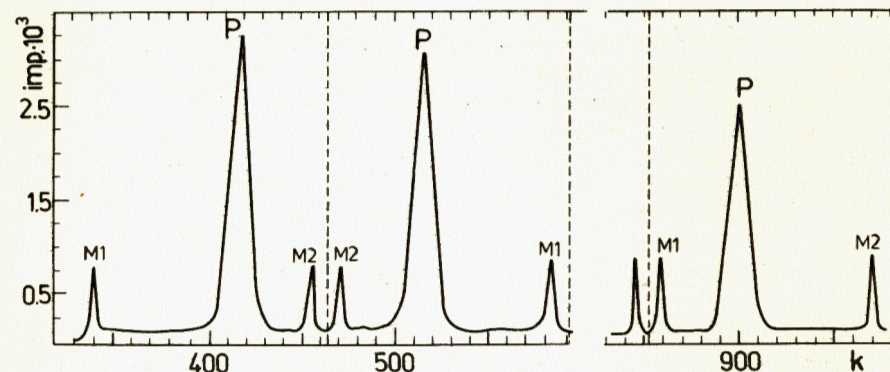


Рис.2. Фрагмент записи в памяти анализатора зависимости интенсивности от номера канала. Зона, содержащая ^{131}J , движется от M2 к M1.

2. Определение величины
средней концентрационной подвижности

Как правило, число повторных определений (m) величин подвижности иона при заданной концентрации электролита было от 6 до 12. Все они в большей или меньшей степени отличались величинами \bar{X}_j^0 и \bar{W}_j , где j принимает значения от 1 до m. Из экспериментально полученных значений \bar{X}_j^0 , с учетом статистического веса отдельного определения $P_j = 1/S_{\bar{X}_j^0}^2$, определяли величину \bar{X}^0 и ее дисперсию

$$\bar{X}^0 = (\sum P_j \bar{X}_j^0) / (m \sum P_j), \quad /7/$$

$$S_{\bar{X}^0}^2 = \frac{\sum P_j (\bar{X}_j^0 - \bar{X}^0)^2}{(m-1) \sum P_j}, \quad /8/$$

где $\sum \equiv \sum_{j=1}^m$.

Выше мы уже отмечали, что истинное значение величины X_0° было известно. Значимость отклонения \bar{X}° от истинного значения X_0° определялась по критерию

$$|X_0^\circ - \bar{X}^\circ| < t_{pk} \sqrt{S_{\bar{X}^\circ}^2} \quad /9/$$

где t_{pk} - коэффициент Стьюдента при $p = 0,95$ и числе степеней свободы k .

При невыполнении этого неравенства последовательно исключали из /7/ те значения \bar{X}_j° /но не больше 30% от начального количества/, для которых разница $|X_0^\circ - \bar{X}_j^\circ|$ была максимальной. Если при отбраковке исключалось больше 30% данных, то это указывало на наличие систематических отклонений, связанных с происходящими в электромиграционной трубке процессами, и результаты данной серии экспериментов не рассматривались.

Из всех \bar{W}_j , для которых соответствующие значения \bar{X}_j° удовлетворяли условию /9/, определяли среднюю скорость движения зоны \bar{W} и ее дисперсию $S_{\bar{W}}^2$ по формулам, аналогичным /7/ и /8/.

3. Определение предельных подвижностей ионов

Выше отмечалось, что в бесконечно разбавленных электролитах на подвижность ионов влияет только взаимодействие с молекулами растворителя и что абсолютные подвижности можно получить экстраполяцией концентрационных подвижностей, полученных при конечной концентрации / 10^{-5} - 10^{-2} М/, на нулевую концентрацию электролита. Аналогичным приемом воспользовались и мы, определяя предельные подвижности микроконцентраций ионов J^- и Tb^{3+} . Поскольку средние ошибки при определении U_c были от 0,5 до 2,0%, в зависимости от концентрации фонового электролита, и значительно превышали величины ошибок подвижностей, полученные методом измерения электропроводности, то для определения U_0 мы ограничились линейной экстраполяцией уравнения

$$U_c = U_0 - k \sqrt{C} \quad /9/$$

Определенные нами с помощью ^{131}J величины U_c для иодида были очень близки к известным данным /14,15/ /рис.3/. Они росли по мере разбавления электролита и при экстраполяции к бесконечному разбавлению давали величины $U_0 = /8,15 \pm 0,20/ \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1} /25^\circ \text{ С}/$. Для тербия в справочной литературе нам не удалось найти величины подвижности или эквивалентной ионной электропроводности. Если исходить из закономерности изменения подвижностей ионов других лантаноидов в зависимости от их кристаллографических ионных радиусов, то для Tb^{3+} величина U_0 должна быть $6,82 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1} /25^\circ \text{ С}/$. Согласно нашим измерениям /рис.3/ $U_0 = /7,00 \pm 0,15/ \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

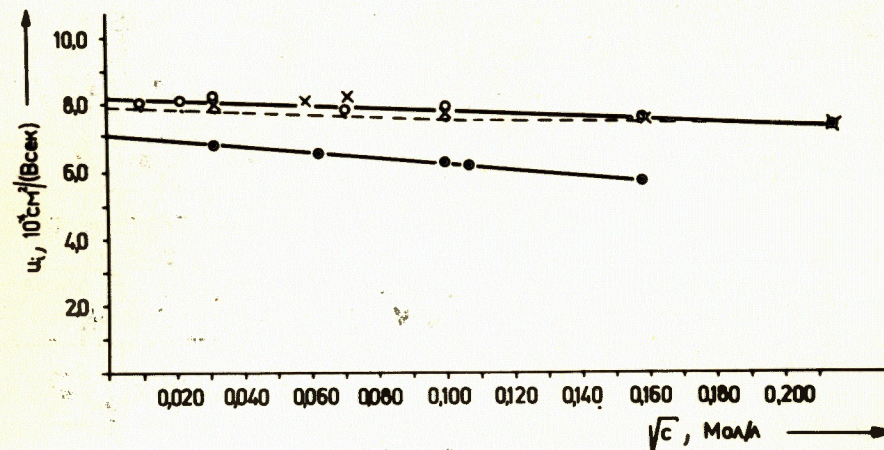


Рис.3. Подвижности ^{131}J в $NaOH$ и $^{160}Tb^{3+}$ в $HClO_4$ в зависимости от концентрации растворов при $25^\circ C$.
 —○—○— ^{131}J без носителя; —×—×— CsJ ($^{131}J^-$) $1 \cdot 10^{-4}$ М;
 - - - - данные работы /16/; —●—●— $^{160}Tb^{3+}$.

Найденные нами величины U_0 отличались от сравниваемых меньше чем на 3% /рис.3/. Вполне вероятно, что предельные подвижности ионов астата мы сможем определять нашей методикой с такими же погрешностями.

4. Программное обеспечение обработки результатов измерений

Для проведения расчетов по уравнениям /1/-/9/ был создан пакет программ, в который кроме вышеуказанных системных программ входили и программы ION, блок-схема которых показана на рис.4.

ION01 - выполняется просмотр и разметка на экране осциллографического дисплея графических результатов экспериментов; различаются границы меток и активной зоны /АЗ/; определяются центры тяжести меток и активной зоны методом моментов. Программа включается специальной клавишей функциональной клавиатуры, результаты обработки выводятся на АЦПУ и НМД.

ION02 - методом наименьших квадратов определяются параметры линейного уравнения /2/ X° и W и их дисперсии $S_{X^\circ}^2$ и S_W^2 . Исходными данными служат выходные результаты ION01, которые либо считываются с диска, либо вводятся в программу с пульта дисплея VT340. С дисплея также вводятся расстояние между M1 и M2 /см/

Рис.4. Блок-схема программ ION.

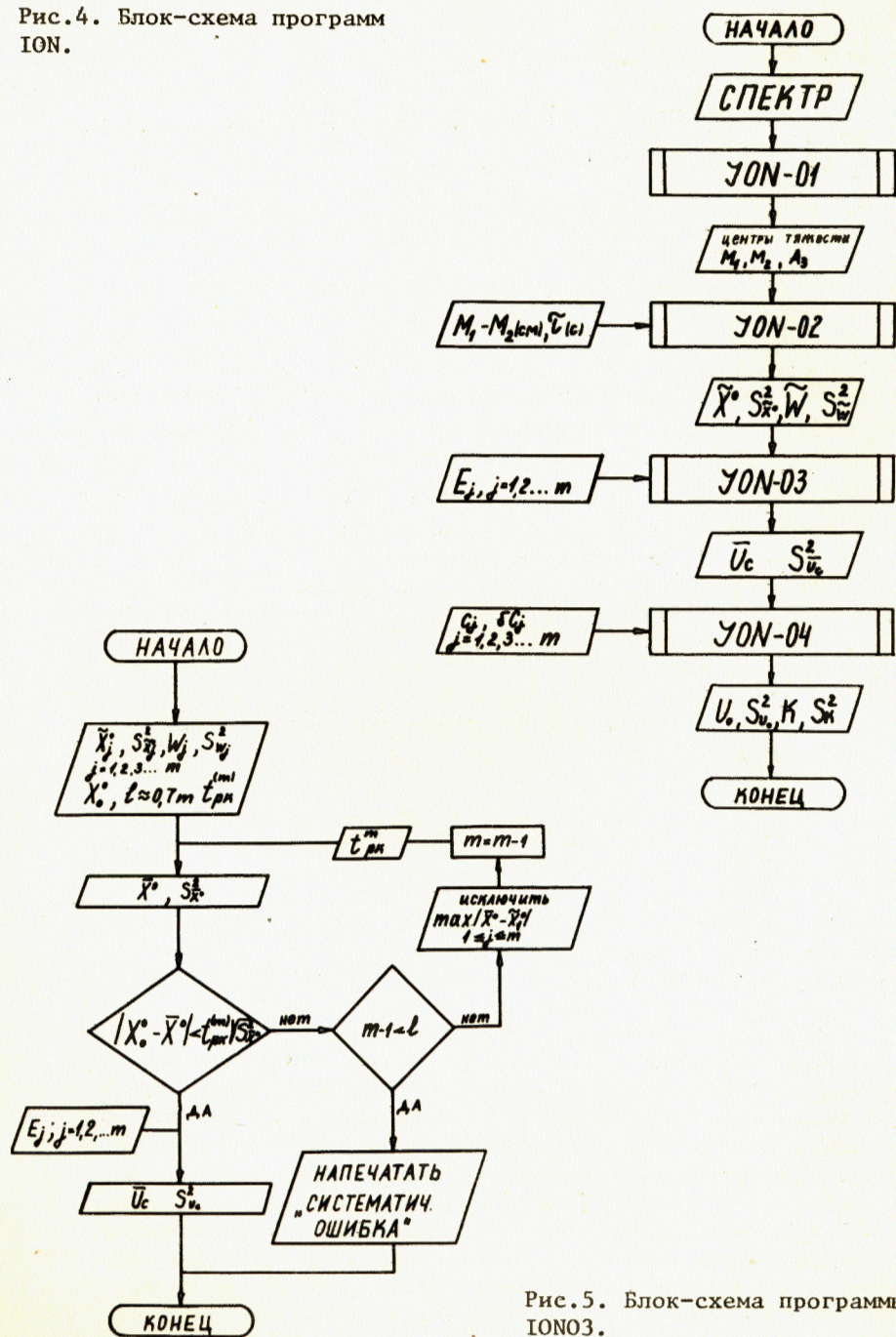


Рис.5. Блок-схема программы ION03.

и цена канала МАА /с/. Распределение экспериментальных точек в координатах X_i /см/ - t_i /с/ высвечивается на экране осциллографического дисплея. Результаты расчетов, а также X_i и t_i печатаются на АЦПУ.

$ION03$ - определяется средняя концентрационная подвижность U_c и $S_{U_c}^2$. Блок-схема программы показана на рис.5. Входные данные вводятся в расчетную программу с помощью пультового дисплея, результаты печатаются на АЦПУ.

$ION04$ - выполняется линейная аппроксимация по МНК при нахождении параметров U_0 и k в уравнении /9/. Исходные величины U_c , $S_{U_c}^2$, C и S_C^2 вводятся в программу с помощью пультового дисплея VT340. На АЦПУ выводятся величины U_0 , $S_{U_0}^2$, k и S_k . Имеющийся пакет программ позволяет проводить обработку результатов единичных измерений в ходе эксперимента и получать конечный результат практически сразу же после завершения всей экспериментальной программы.

Авторы благодарят за большую помощь и ценные консультации при создании комплекса измерительной аппаратуры и программ для обработки экспериментальных данных В.Б.Бруданина, А.И.Иванова и В.Н.Покровского.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов А.В., Корчемная Е.К. Электромиграционный метод в неорганическом анализе. "Химия", М., 1979.
2. Драйер И., Драйер Р., Халкин В.А. ОИЯИ, Р6-11548, Дубна, 1978.
3. Миланов М. и др. ОИЯИ, Р6-81-410, Дубна, 1981.
4. Бруданин В.Б. и др. ОИЯИ, 6-82-23, Дубна, 1982.
5. Сидоров В.Т., Синаев А.Н., Чурин И.Н. ПТЭ, 1976, № 3, с.77.
6. Журавлев Н.И. и др. ОИЯИ, 10-8574, Дубна, 1975.
7. Журавлев Н.И., Игнатъев С.В., Синаев А.Н. ОИЯИ, 10-81-196, Дубна, 1981.
8. Журавлев Н.И. и др. ОИЯИ, 10-9479, Дубна, 1976.
9. Антюхов В.А. и др. ОИЯИ, 10-80-650, Дубна, 1980.
10. Антюхов В.А. и др. ОИЯИ, 10-10576, Дубна, 1977.
11. Антюхов В.А. и др. ОИЯИ, 10-80-650, Дубна, 1980.
12. Вылов Ц. и др. В сб.: Прикладная ядерная спектроскопия. Атомиздат, М., 1976, вып.6, с.26.
13. Брант З. Статистические методы анализа наблюдения. Пер. с англ. "Мир", М., 1975.

14. Handbook of Electrochemical Constants (Comp. by Parsons).
Butterworths Sc.Publ., L., 1959.
15. Добш Д. Электрохимические константы. "Мир", М., 1980.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги,
если они не были заказаны ранее.

D3-11787	Труды III Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1978.	3 р. 00 к.
D13-11807	Труды III Международного совещания по пропорциональным и дрейфовым камерам. Дубна, 1978.	6 р. 00 к.
	Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1978 /2 тома/	7 р. 40 к.
D1,2-12036	Труды V Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1978	5 р. 00 к.
D1,2-12450	Труды XII Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Приморско, НРБ, 1978.	3 р. 00 к.
	Труды VII Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, Дубна, 1980 /2 тома/	8 р. 00 к.
D11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике, Дубна, 1979	3 р. 50 к.
D4-80-271	Труды Международной конференции по проблемам нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.	3 р. 00 к.
D4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 р. 00 к.
D2-81-543	Труды VI Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1981	2 р. 50 к.
D10,11-81-622	Труды Международного совещания по проблемам математического моделирования в ядерно-физических исследованиях. Дубна, 1980	2 р. 50 к.
D1,2-81-728	Труды VI Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 60 к.
D17-81-758	Труды II Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
D1,2-82-27	Труды Международного симпозиума по поляризационным явлениям в физике высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 20 к.
P18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.
D2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
D9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
D3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.

Рукопись поступила в издательский отдел
4 апреля 1983 года.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Миланов М. и др. 6-83-209
 Схема аппаратурной организации и методика обработки результатов при определении скоростей миграции ионов горизонтальным ионным электрофорезом в свободных электролитах

Дается схема аппаратурной организации измерений подвижностей ионов в свободных электролитах. Аппаратура является частью созданной в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ трехуровневой системы регистрации, анализа и обработки спектрометрических данных. Приведен список программ для работы с ЭВМ и внешними устройствами. Описаны методы расчетов подвижностей ионов по результатам измерений в единичном эксперименте средних концентрационных подвижностей ионов и предельных подвижностей ионов.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1983

Milanov M. et al. 6-83-209
 Hardware and Software for Determining Ion Mobilities in Horizontal Ion Electrophoresis in Free Solutions

A scheme of the hardware and software for determining the ion mobilities in free solutions is described. The hardware is a part of the three-level system for acquisition, procession and analysis of spectrometric data, created at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR. Calculation methods for determining the ion mobilities on the basis of results of a unit experiment, average and limit concentration ion mobilities are also described.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1983

Перевод О.С.Виноградовой.