

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

M-60

6-87-356

МИЛАНОВ  
Милко Василев

На правах рукописи  
УДК 546.169

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ИОНОВ АСТАТА  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Специальность: 02.00.14 - радиохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 1987

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований.

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор

В.А.Халкин

Официальные оппоненты:

доктор химических наук

Н.Б.Михеев

доктор химических наук, профессор

А.В.Степанов

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского АН СССР.

Защита диссертации состоится " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1987 года в \_\_\_\_\_ час. на заседании специализированного совета К002.95.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в Институте физической химии АН СССР (П7915 Москва, Ленинский проспект, 31, телефон для справок: 232-20-71).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 31, ИОНХ АН СССР).

Ученый секретарь

специализированного совета

кандидат физ.-мат. наук

Л.С.Брюханова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: В ходе ранее выполненных разработок методов выделения астата из облученных мишеней и процессов очистки и концентрирования полученных препаратов были обнаружены новые, исключительно интересные химические свойства пятого галогена. Исследования этих свойств в Дубне и в других лабораториях проводились практически всеми методами, позволяющими работать с ультрамикрочемностями радионуклидов. Интерес к теме постоянно растет, особенно в последнее время, так как астат привлекает внимание исследователей тем, что изотоп  $^{218}\text{At}$  по своим ядерным свойствам потенциально является хорошим радиотерапевтическим средством лечения раковых заболеваний. Поэтому получение сведений о физико-химических свойствах соединений астата – весьма важная задача, имеющая не только теоретическое, но и практическое значение.

Метод, основанный на электрофорезе ионов астата в свободных электролитах, – путь получения сведений о физико-химических свойствах неорганических соединений астата и решения многих других экспериментальных задач, которые зачастую недоступны для других методов. Этому методу свойственны наглядность и относительная простота интерпретации экспериментальных данных. Основное достоинство метода заключается в отсутствии побочных явлений, связанных с вводом в изучаемый раствор второй фазы – сорбента или экстрагента. Полученные этим методом физико-химические характеристики соединений астата в количествах  $10^{-9}$ – $10^{-11}$  г, несомненно, представляют большую ценность.

Целью данной работы являлось исследование физико-химических свойств иона астагата и положительного одновалентного катиона астата методом электромиграции в свободном электролите. При этом были решены следующие экспериментальные задачи:

- разработаны экспрессные методики выделения и очистки астата из висмутовых и ториевых мишеней;
- разработана методика получения препаратов астата в растворах заданного состава с высокой удельной (объемной) активностью;

- разработана экспериментальная методика и создана установка для определения подвижности ионов астата в свободных электролитах, связанная с ЭВМ ЕС-1010.

Разработанные оригинальная методика и аппаратные средства позволили впервые:

- определить подвижность ионов астата при бесконечном разбавлении раствора;

- обнаружить зависимость подвижности катиона астата  $AtO^+$  от pH раствора;

- определить константу депротонизации одновалентного катиона астата;

- определить константы комплексообразования одновалентного катиона астата с хлорид-ионами в широком интервале концентрации аниона ( $1 \cdot 10^{-6} \text{ М.л}^{-1} \leq [Cl^-] \leq 4 \cdot 10^{-1} \text{ М.л}^{-1}$ );

- показать, что скорость реакции одновалентного катиона астата с хлорид-ионами зависит от pH среды, но на устойчивость  $AtCl_2^-$  концентрация  $H^+$ -ионов не влияет.

**Практическая ценность.** Методики, разработанные для выделения и очистки астата и получения его препаратов в растворах заданного состава с высокой удельной (объемной) активностью, являются в настоящее время наиболее совершенными и эффективными и удовлетворяют требованиям любых экспериментов химического, физического и биологического характера, для которых необходимы высококачественные препараты пятого галогена. На протяжении нескольких лет они успешно использовались для проведения химических и радиобиологических исследований в Дубне и институтах ГДР и ЧССР.

Разработанная методика для зонного электрофореза ионов в свободных электролитах пригодна для изучения химических состояний в растворах микроконцентраций многих элементов. Усовершенствование измерительной аппаратуры, очевидно, позволит существенно расширить эти возможности и реализовать большую программу исследований в области химии электролитов, радиобиологии и медицины.

**Апробация результатов.** Результаты работы докладывались на X Международной конференции по радиохимии (ЧССР, Марианске Лазни, 26-30 апреля 1982 г.), на семинаре в Институте ядерных исследований и ядерной энергетики БАН в Софии, на семинаре в Институте физической химии АН СССР, а также на семинарах по физике атомного ядра Научно-экспериментального отдела ядерной спектроскопии и радиохимии Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 7 научных трудах. Получено 2 авторских свидетельства на изобретения.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе дается описание неравновесных явлений в растворах электролитов: диффузии, электропроводности растворов и электрофоретической подвижности ионов, экспериментальных методов определения подвижности ионов в среде пористого наполнителя и в свободном от наполнителя электролите.

Равновесие в растворах электролитов всегда является динамическим, усредненным по времени и объему. Неравновесные явления в растворах появляются при изменении активности растворенного вещества в одной части системы по отношению к другой или при наложении электрического поля, которые приводят к возникновению миграционных потоков катионов и анионов, обуславливающих электропроводность растворов. При этих процессах электронейтральность раствора не нарушается. Наложение электрического поля увеличивает число направленных перескоков ионов и независимо от того, что их, например, при градиенте потенциала  $1 \text{ В.см}^{-1}$ , примерно в  $10^6$  раз меньше, чем общее число перескоков, обуславливающих диффузию, поле оказывает вполне заметное ориентирующее влияние на движение ионов.

Средняя скорость  $U_c$ , приобретаемая ионом данного вида в электрическом поле напряженностью  $1 \text{ В.см}^{-1}$  по отношению к окружающим частицам - подвижность ионов, является основной определяемой величиной. Исследование изменений подвижности в зависимости от изменения одного из параметров системы позволяет получать сведения о химических взаимодействиях, связанных с изменением знака или величины заряда исследуемого иона; об образовании комплексных соединений или ассоциатов; о специфических взаимодействиях ионов с электролитом при изменении степени окисления и перехода из одной окисленной формы в другую, а также определить соответствующие константы. Количественная обработка результатов измерений основана на уравнении материального баланса, описывающем изменение средней скорости миграции  $U_c$ , находящихся в динамическом равновесии ионных форм элемента. В частности, при комплексообразовании это уравнение имеет вид:

$$U_c = \frac{U_k + \sum \beta_i U_i [A]^i}{1 + \sum \beta_i [A]^i} \quad (1)$$

где  $U_k$  - подвижность катиона металла,  $U_i$  - подвижность ионов  $i$ -того комплекса,  $\beta_i$  - полная константа устойчивости  $i$ -того комплекса,  $[A]$  - концентрация комплексообразователя.



Экспериментально  $U_c$  можно определить в среде пористого инертного наполнителя и в свободном электролите. В первом случае наполнитель исключает конвективные, гравитационные и другие потоки, приводящие к перемешиванию раствора в электромиграционной системе. Но одновременно с этим вносятся ряд дополнительных факторов, влияние которых на результаты измерений трудно учесть.

В свободном электролите измеренная электрофоретическая подвижность равна подвижности ионов.

С точки зрения исследований химии неорганических соединений астата единственным возможным методом измерения подвижностей ионов пятого галогена является использование для этой цели горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите.

Вторая глава посвящена описанию методики выделения и очистки астата из висмутовых и ториевых мишеней, облученных  $\alpha$ -частицами с энергией 36 МэВ и протонами с энергией 660 МэВ соответственно, и получения препаратов заданного состава с высокой удельной (объемной) активностью.

Ни одна из известных методик не удовлетворяла нашим требованиям к качеству полученных препаратов, выходу астата, трудоемкости и продолжительности его выделения, удобству и безопасности работы с копирующими манипуляторами. Поэтому мы вынуждены были разработать собственные варианты методик.

Спалогенный астат выделялся из ториевых мишеней при их сгорании в потоке воздуха при температуре 1200°C. Летучие продукты других спалогенных элементов вместе с астатом поступали в кварцевую термохроматографическую колонку длиной 400 мм,  $\phi$  4 мм и перепадом температуры по длине колонки от 1200 до 25°C. Очистка астата от радионуклидов других элементов (около 20) достигалась расположением подходящих сорбентов (кварцевая вата, платиновая и серебряная фольги, спирали медной проволоки) в заранее экспериментально определенных температурных зонах. Из газовой смеси более 99% астата адсорбировалось на серебряной фольге в узком температурном интервале (175±25°C). Гамма-спектрометрический анализ, проведенный  $Ge(Li)$ -детектором, не обнаружил линий изотопов других элементов.

Получение и выделение астата из висмутовых мишеней. Мишени готовились вакуумным напылением ( $10^{-5}$  Тор, 1100-1300°C) на массивные медные подложки с эффективной толщиной слоя 150 мкм. Астат получали в реакциях  $^{209}Bi(\alpha, xn)^{213-x}At$  на ускорителе У-200 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Максимальный выход астата в наших экспериментах был  $1,1 \cdot 10^8$  Бк. (мкА.ч) $^{-1}$ . Из мишени астат испарялся при температуре

560°C в потоке гелия, и в температурном интервале 175±25°C адсорбировался на серебряной фольге.

Получение препаратов астата в растворах заданного состава с высокой удельной (объемной) активностью. Астат на серебряной фольге помещали в верхнюю часть стеклянной ампулы, на дне которой находился водный раствор заданного состава. Ампулу запаивали, верхнюю ее часть нагревали до температуры 500°C, а дно охлаждали водой. Астат в этих условиях переходил в водный раствор, удельная активность которого в отдельных случаях достигала  $10^{10}$  Бк.мл $^{-1}$ .

Разработанные нами "сухие" методики переработки висмутовых и ториевых мишеней состоят из предельно простых операций, которые легко выполняются с помощью дистанционного инструмента за биологической защитой. Для получения необходимых препаратов астата, с коэффициентом очистки  $> 10^5$ , требуется не более часа. Заметные потери астата в процессе выделения и концентрирования связаны лишь с неполным испарением с серебряной фольги и не превышают 5%.

В третьей главе рассматриваются конструкции аппаратуры и схема организации измерений скоростей миграции ионов радионуклидов в свободных электролитах.

Для получения достоверных результатов при измерении подвижности ионов обязательным условием является поддержание постоянных параметров системы: температуры, pH, состава электролита, градиента напряжения. Немаловажны в этом случае также методы измерения и обработки полученных результатов. В данной главе диссертации дается описание комплекса аппаратуры и связанного с ней метода обработки экспериментальных результатов, которые можно рассматривать как первый, законченный этап развития данного комплекса.

Конструкция электромиграционной ячейки и стабилизации pH и состава электролита. Изготовленная из стекла измерительная ячейка показана на рис. 1. Ионы мигрировали в горизонтальной трубке длиной до 500 мм и  $\phi$  3-4 мм. Трубка имела три вертикальных открытых патрубка. Один из них, I4, служил для ввода раствора исследуемого радионуклида, два других - для измерения градиента напряжения и ввода датчика температурного контроля. Высокое напряжение до 1000 В подавалось на платиновые электроды I, которые в стеклянных защитных цилиндрах 5 - приэлектродных камерах - вставлялись на штифтах в сосуды для электролитов 2. Для стабилизации pH и состава электролита из приэлектродных камер перистальтическим насосом непрерывно откачивался электролит, обогащенный продуктами электролиза. Электромиграционная трубка отделялась от сосудов микропористой мембраной - ядерным фильтром, с диа-

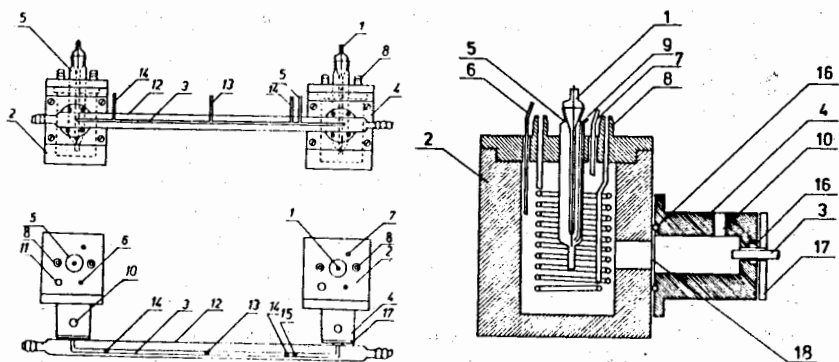


Рис. 1. Схема электромиграционной ячейки для горизонтального зонного электрофореза. 1 - платиновые электроды; 2 - электродные камеры; 3 - электромиграционная трубка; 4 - переходные камеры; 5 - стеклянные электродные кожухи; 6 - сифон для регулирования уровня электролита; 7 - трубка для подачи свежего электролита; 8 - стеклянная спираль для термостатирования; 9 - трубка для отсасывания электролита; 10, 11 - отверстия для промывки и заполнения системы; 12 - термостатирующая трубка, 13, 14, 15 - патрубки для ввода активного раствора, электродов для измерения потенциала и термодатчика; 16 - уплотняющее кольцо; 17 - фланцы для присоединения электромиграционной трубки к электродным камерам; 18 - ядерные фильтры.

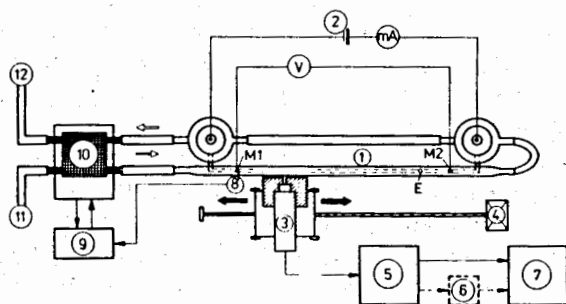


Рис. 2. Аппаратурная блок-схема установки для электрофореза в свободных электролитах. 1 - электромиграционная трубка; 2 - источник напряжения; 3 - детектор излучения; 4 - реверсивный двигатель; 5 - многоканальный анализатор; 6 - интерфейсный блок в стандарте КАМАК КИО28; 7 - ЭВМ ЕС-1010; 8 - термодатчик; 9 - блок для регулирования температуры в трубке; 10 - термостат; M1 и M2 - радиоактивные метки.

метром отверстий не более  $400 \text{ \AA}$ . Вся ячейка имела термостатирующий кожух. Сила тока контролировалась миллиамперметром.

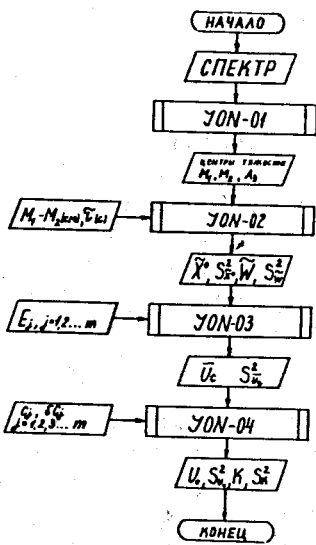
**Измерение градиента напряжений.** Специфические особенности метода, связанные с длительным прохождением электрического тока через электролит, требуют непрерывного измерения градиента потенциала. При этом во время эксперимента осуществляется автоматический контроль стабильности системы, поскольку изменение химического состава электролита и его температуры приводит к изменению сопротивления электролита в отдельных частях ячейки. Последнее, в свою очередь, изменяет градиент напряжения или создает неравномерный градиент на контролируемом участке трубки. Для исключения образования продуктов электролиза на измерительных электродах, градиент напряжения измеряли с помощью делителя напряжения, сопротивление которого можно было изменять вплоть до нескольких Ом.

**Техника детектирования движущейся зоны и схема аппаратурной организации эксперимента.** Для измерения активности движущейся зоны использовалось непрерывное сканирование миграционной трубки детектором, который перемещался вдоль ее оси. Для получения воспроизводимых результатов нужно было регистрировать лишь перпендикулярные к плоскости детектора  $\gamma$ -кванты. Для изотопов, имеющих в спектре  $\gamma$ -кванты с энергией не более 150 кэВ, это требование технически просто выполняется с помощью свинцового коллиматора толщиной 10 мм, поглощающего боковое излучение. Но коллиматор не дает нужного эффекта для радионуклидов с жесткими  $\gamma$ -квантами в спектре, и при сканировании модельных точечных источников наблюдаются протяженные симметричные зоны. Резко уменьшить побочные эффекты удалось только после включения в схему детектирования дискриминатора и многоканального амплитудного анализатора (МКА), работавшего в мультискелерном режиме, что позволило регистрировать  $\gamma$ -кванты в предварительно выбранном энергетическом диапазоне.

Распределение радиоактивных ионов в электромиграционной трубке измеряли сцинтилляционным детектором с кристаллом  $\text{NaJ(Tl)}$  ( $\phi$  12 мм, высотой 30 мм, энергетическое разрешение 10%). Закрытый свинцовой защитой детектор (рис. 2) был установлен на тележке, которая в течение опыта двигалась с постоянной скоростью вдоль трубки. Информация о распределении активности по длине трубки и изменении во времени накапливалась в памяти изготовленного в ОИЯИ в стандарте КАМАК многоканального амплитудного анализатора.

Специально созданный пакет программ  $\Gamma O \mathcal{N}$ , блок-схема которого показана на рис. 3, позволял проводить обработку результатов единичных измерений непосредственно после окончания опыта и получать конечный результат практически сразу же после завершения всей экспериментальной программы.

Рис. 3. Блок-схема программы ИОН.



**Обработка результатов измерений.** В нашей системе определение подвижности ионов сводится к точному определению скорости движения активной зоны при постоянных температуре, pH, составе электролита и градиенте напряжения  $E$  ( $\text{В} \cdot \text{см}^{-1}$ ). От точности измерения подвижности в единичном эксперименте и от воспроизводимости результатов определения средней концентрационной подвижности зависит как применимость метода для решения конкретных задач, так и достоверность полученных результатов. Для более точного определения местоположения активной зоны на кожух трубки приклеивали две точечные радиоактивные метки (M1 и M2), отмечавшие участок, на котором скорость перемещения

детектора была строго постоянной. Одна из них (M1) принималась за начало координат и относительно нее рассчитывалось расстояние, пройденное зоной за известный промежуток времени. Расстояние между M1 и M2 известно с точностью  $\pm 0,1$  см. Фрагменты записи информации после одного эксперимента показаны на рис. 4. В ходе эксперимента местоположение зон удавалось фиксировать от 8 до 30 раз. В координатах  $X = \varphi(t)$  через эти точки проводили прямую и оценивали по формулам (3+6) параметры линейного уравнения (2) и их дисперсии:

$$X = \tilde{X}^0 - \tilde{W} t, \quad (2)$$

где  $\tilde{X}^0$  - постоянная, равная по величине расстоянию от места ввода активности до M1;  $X$  - расстояние от M1 до центра тяжести зоны через

время  $t$  после начала миграции;  $\tilde{W}$  - скорость движения зоны при числе экспериментальных точек  $n$ .

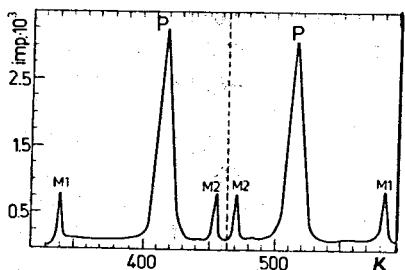


Рис. 4. Фрагмент записи в памяти анализатора в зависимости от номера канала.

$$\tilde{W} = \frac{n \sum t_i X_i - \sum t_i \sum X_i}{n \sum t_i^2 - (\sum t_i)^2} \quad (3), \quad \tilde{X}^0 = \frac{\sum t_i^2 \sum X_i^2 - \sum t_i X_i \sum t_i}{n \sum t_i^2 - (\sum t_i)^2} \quad (4),$$

$$\tilde{S}_{\tilde{W}}^2 = \frac{S^2}{n \sum t_i^2 - (\sum t_i)^2} \quad (5), \quad S_{\tilde{X}^0}^2 = S^2 \left[ \frac{1}{n} + \frac{(n^{-1} \sum t_i)^2}{n \sum t_i^2 - (\sum t_i)^2} \right], \quad (6)$$

где

$$S^2 = \frac{1}{n-2} \left[ \sum (X_i - \tilde{X}^0 - \tilde{W} t_i)^2 \right]; \quad \sum = \sum_{i=1}^n \quad (7)$$

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  $\tilde{X}_j^0$  и  $\tilde{W}_j$  ( $j = 1 \div m$ ). Из экспериментально полученных значений  $\tilde{X}_j^0$ , с учетом статистического веса отдельного определения  $P_j = \frac{1}{S_{\tilde{X}_j^0}^2}$  определяли величину  $\bar{X}^0$  и ее дисперсию

$$\bar{X}^0 = \left( \sum P_j \tilde{X}_j^0 \right) \cdot \left[ m \sum P_j \right]^{-1}, \quad (8)$$

$$S_{\bar{X}^0}^2 = \left[ \sum P_j (\tilde{X}_j^0 - \bar{X}^0)^2 \right] \cdot \left[ (m-1) \sum P_j \right]^{-1}, \quad (9)$$

где  $\sum = \sum_{j=1}^m$ .

Выше мы уже отмечали, что истинное значение величины  $X^0$  было известно. Значимость отклонения  $\bar{X}^0$  от истинного значения  $X^0$  определяли по критерию:

$$|X^0 - \bar{X}^0| < t_{PK} (m)^{-\frac{1}{2}} (S_{\bar{X}^0}^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

где  $t_{PK}$  - коэффициент Стюдента при  $P = 0,95$  и числе степеней свободы  $K$ .

При невыполнении этого неравенства последовательно исключали из (8) те значения  $\tilde{X}_j^0$  (но не больше 30% от начального количества), для которых разница  $|\bar{X}^0 - \tilde{X}_j^0|$  была максимальна. Если при отбраковке исключалось больше 30% данных, то считали, что это указывает на наличие систематических отклонений, связанных с происходящими в электромиграционной трубке процессами, и результаты данной серии

экспериментов не рассматривались. Из всех  $\tilde{W}_j$ , для которых соответствующие значения  $\tilde{X}_j^*$  удовлетворяли условию (10), определяли среднюю скорость движения зоны  $\tilde{W}$  и ее дисперсию  $S_{\tilde{W}}^2$  по формулам, аналогичным (8) и (9).

**Экспериментальная проверка воспроизводимости методики.** Разработанная нами методика была тщательно проверена на примере ближайшего гомолога астата — аниона йодида. Исследования проводились с ультрамикроколичествами  $^{131}\text{I}^-$ . Такие же эксперименты были выполнены с катионом лантаноида  $^{140}\text{Tb}^{3+}$ . Значения величин подвижности  $J^-$  и  $\text{Tb}^{3+}$  были получены экстраполяцией концентрационных подвижностей  $U_c$  на нулевую концентрацию электролита. Поскольку средние ошибки при определении  $U_c$  были от 0,5 до 2,0%, в зависимости от концентрации фонового электролита, то для определения  $U_\infty$  мы ограничились линейной экстраполяцией уравнения:

$$U_c = U_\infty - K\sqrt{c} \quad (\text{II})$$

Определенные нами средние величины предельных подвижностей для  $^{131}\text{I}^- - U_\infty = (8,15 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и для  $^{140}\text{Tb}^{3+} - U_\infty = (7,0 \pm 0,15) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 25°C были близки к принятым за эталонные:  $7,96 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $6,82 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследования подвижности неорганических форм астата. Имеющиеся литературные данные показывают, что астат может существовать в валентных состояниях - I, 0, +I (или +3), +5, +7. Наиболее достоверно идентифицированной формой считается астатид, с изучения миграции которого мы начали наши эксперименты с астатом.

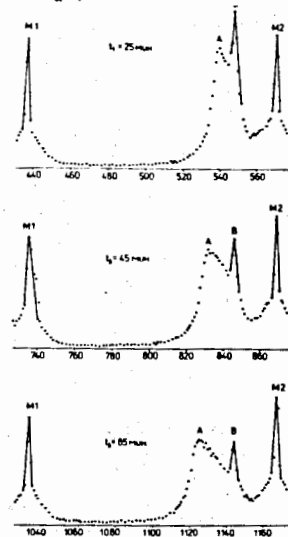
Препарат астатаида получали восстановлением астата в щелочной среде (0,001 М) гидразингидратом ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ М} + 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ). Концентрационные подвижности  $\text{At}^-$  измеряли в интервале  $1 \cdot 10^{-5} \text{ М} + 1 \cdot 10^{-1} \text{ М NaOH}$ . Для предотвращения окисления астатаида во время электрофореза, электролит всегда содержал  $2 \cdot 10^{-5} \text{ М H}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Для каждой концентрации число определений было от 8 до 12, а стандартные отклонения 2%. Рассчитанная по уравнениям (3)+(II) величина  $U_\infty = (9,5 \pm 0,3) \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  оказалась значительно выше, чем можно было бы ожидать, исходя из подвижностей других галогенидов. Если исходить только из соображений о размере иона  $\text{At}^-$  (2,3 Å), то подвижность астатаида при бесконечном разбавлении должна быть меньше или равна соответствующей подвижности йодида. Нам трудно сейчас объяснить, с чем связано это различие, но совершенно очевидно, что продолжение исследований астатаида

с помощью разработанной методики позволит получить новые, интересные сведения об этом, казалось бы, хорошо изученном химическом состоянии астата.

**Катион астата.** Астат, окисленный бихроматом, в отличие от других галогенидов, стабилизируется в растворах кислот в форме положительно-однозарядного иона, для которого было предложено обозначение  $(\text{At}\theta)^+$ . Из известных химических свойств этого иона следует, что он мало похож на однозарядные катионы металлов. Предполагается, что  $(\text{At}\theta)^+$  — прочный аквакомплекс, или, что одно и то же, протонированная гипоастатная кислота. Об устойчивости подобного соединения йода имеются теоретические оценки.

Единственным возможным путем подтвердить эту гипотезу является измерение подвижности иона в растворах с переменной кислотностью и постоянной ионной силой. Если наши представления верны, то следовало бы ожидать замедления движения  $(\text{At}\theta)^+$  в электрическом поле, при увеличении pH из-за сдвига равновесия  $(\text{H}_2\text{OAt})^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOAt} + \text{H}_3\text{O}^+$  вправо.

Препарат  $(\text{At}\theta)^+$  готовили путем нагревания раствора — 0,5 М  $\text{HClO}_4 - 1 \cdot 10^{-3} \text{ М H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Определение подвижности ионов астата проводилось в растворах (0,4-x) М  $\text{HClO}_4 - x \text{ М NaClO}_4 - 1 \cdot 10^{-4} \text{ М H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , где  $0,1 \leq x \leq 0,375$ . Присутствие  $1 \cdot 10^{-4} \text{ М H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  предотвращало восстановление  $(\text{At}\theta)^+$  во время электрофореза. Эксперименты по электрофорезу астата в бихроматсодержащих растворах  $\text{H}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \text{ClO}_4$  дали еще одно и, очевидно, наиболее веское подтверждение существованию положительного иона пятого галогена. Во всех опытах мы наблюдали миграцию астата только к катоду (рис. 5), а медленное убывание активности на месте ввода вероятнее всего связано с адсорбцией катиона на коллоидных частицах кремниевой кислоты. Четкая зависимость скорости миграции от pH электролита



мы наблюдали миграцию астата только к катоду (рис. 5), а медленное убывание активности на месте ввода вероятнее всего связано с адсорбцией катиона на коллоидных частицах кремниевой кислоты. Четкая зависимость скорости миграции от pH электролита

Рис. 5. Распределение астата вдоль электромиграционной трубки через  $t$ , мин после начала эксперимента. А — подвижная зона, В — неподвижная зона на месте ввода, M1 и M2 — радиоактивные метки, ограничивающие базу измерений длиной 190 мм.

подтвердила нашу гипотезу о строении катиона астата, поскольку скорость миграции ни  $AtO^+$ , ни  $AtO_2^+$ , очевидно, не должна зависеть в выбранном интервале от концентрации  $H^+$  ионов. Если наблюдавшаяся зависимость действительно отражает процесс депротонирования, то изменение скорости миграции должно отражать смещение динамического равновесия  $(H_2OAt)^+ + H_2O \rightleftharpoons HOAt + H_3O^+$  и должно быть пропорционально относительной концентрации катиона в растворе:

$$u_c = u_{(AtO)^+} \frac{[(AtO)^+]}{[(AtO)^+] + [AtOH]} = u_{(AtO)^+} \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{dp}} \quad (12)$$

После элементарных преобразований (12) получается уравнение прямой линии, проходящей под углом  $\alpha = 45^\circ$  к осям координат и позволяющей определить  $K_{dp}$  из экспериментальных результатов (см. табл.):

Таблица

Подвижность астата в 0,4 М  $H_2C_2O_4$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  М  $H_2C_2O_4$  при  $25^\circ C$

pH	$u_c \cdot 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	pH	$u_c \cdot 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1,68	1,17	0,93	2,43
1,56	1,34	0,83	2,45
1,42	1,67	0,71	2,64
1,21	2,38	0,63	2,67
1,09	2,41		

$$\lg \left( \frac{u_c}{u_{(AtO)^+} - u_c} \right) = \lg \left( \frac{1}{K_{dp}} \right) - pH \quad (13)$$

Поскольку величину  $u_{(AtO)^+}$  в условиях эксперимента было невозможно измерить, то уравнение (13) решали с использованием  $u_{(AtO)^+}$  в качестве переменного параметра и брали то значение ( $u_{(AtO)^+} = 3,08 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ), для которого разница  $\lg \pm 1$  минимальна. Оцененная таким образом константа депротонизации  $K_{dp} = 0,032 \pm 0,005$  оказалась выше, чем ожидали, и практически такой же, как и расчи-

танная для  $(JOH_2)^+$ . Ее уточнение требует более обширного набора экспериментальных данных.

Хлоридные комплексы положительного катиона астата. Одним из первых свойств, которое удалось обнаружить при работе с положительным ионом астата, была его тенденция к образованию комплексных ионов. Ранее методом ионного обмена было показано, что в узком интервале концентраций хлорид-иона ( $2 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-2}$ ) М;  $(AtO)^+$  образует две комплексные формы -  $AtCl$  и  $AtCl_2^-$ , при этом определены константы устойчивости  $\beta_1 = 1,3 \cdot 10^3 \text{ М} \cdot \text{л}^{-1}$  и  $\beta_2 = 2,5 \cdot 10^5 \text{ М} \cdot \text{л}^{-2}$ . Созданная нами методика позволила определить ступенчатые константы устойчивости хлоридных комплексов астата в интервале концентраций хлорид-ионов  $1 \cdot 10^{-6} \leq [Cl^-] \leq 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ М} \cdot \text{л}^{-1}$ . Ход зависимости  $u_c = f([Cl^-])$  показал (рис. 6), что в этом интервале концентраций  $(AtO)^+$  действительно образует комплексные формы:  $AtCl$  и  $AtCl_2^-$ . На основе экспериментальных результатов величины  $K_1$  находились методом наименьших квадратов. Минимальное отклонение от экспериментальных данных получили при  $K_1 = 9,5 \cdot 10^2 \text{ М}^{-1}$  и  $K_2 = 2,5 \cdot 10^2 \text{ М}^{-1}$ . Эти величины оказались очень близкими к ранее полученным результатам.

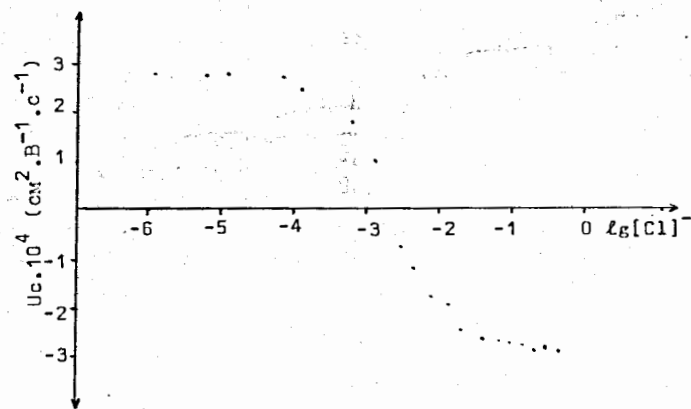


Рис. 6. Зависимость величины  $u_c$  от концентрации  $Cl^-$ .

Определения констант устойчивости хлоридных комплексов астата были проведены только в растворах кислот ( $pH = const$ ). Попытки выполнить эксперимент в нейтральных солевых растворах дали несколько неожиданный результат: более 90% астата, внесенного в 0,15 М  $KCl$ , оставался в трубке на месте нанесения. Однако небольшая часть обра-



зовывала подвижную зону, скорость миграции которой соответствовала  $AtCl_2^-$ . Активность раствора между стартовой и подвижной зонами была на уровне фона. При более низких значениях pH раствор между зонами имел относительно высокую активность, уровень которой четко зависел от кислотности электролита и при pH=1 практически сразу формировалась узкая, ограниченная зона  $AtCl_2^-$ . Такой же эффект наблюдался, если в нейтральный раствор (0,15 M KCl) вводили заранее образованный  $AtCl_2^-$ . Полученные факты позволяют сделать заключение о том, что скорость реакции  $(At\theta)^+$  с хлорид-ионами зависит от pH раствора, но на устойчивость  $AtCl_2^-$  концентрация  $H^+$  не влияет.

В пятой главе рассматриваются перспективы дальнейшего развития метода зонного электрофореза в свободном электролите. Независимо от того, что полученные результаты по исследованию неорганических форм астата имеют, по нашему мнению, не столько количественную, сколько качественную ценность, они позволяют рассчитывать на долговременную программу исследований, основанную на наших научно-методических разработках. Но реализация такой программы невозможна без создания качественно нового уровня системы регистрации.

Развитие ядерной электроники с применением современных микро- и мини-ЭВМ и создание в Отделе автоматизации физического эксперимента ЛЯП ОИЯИ ряда унифицированных блоков в стандарте КАМАК, позволило нам одновременно с работой по усовершенствованию электромиграционной ячейки, начать работу по изменению и усовершенствованию системы регистрации активности и автоматизации сбора информации. Принципиальная блок-схема следующего, ближайшего этапа развития системы регистрации показана на рис. 7. Новый вариант системы позволяет не только одновременно определять подвижность ионов радионуклидов, но и полностью автоматизировать и оптимизировать процесс сбора и обработки информации.

## В В О Д Н

Научно-методические исследования, положенные в основу диссертации, дали следующие результаты:

1. Разработаны две методики высокотемпературного выделения астата:

а) из тория, облученного протонами с энергией 660 МэВ. Спаленный астат в процессе выделения очищается в газотермохроматографической колонке более чем от 20 элементов, суммарная активность ко-

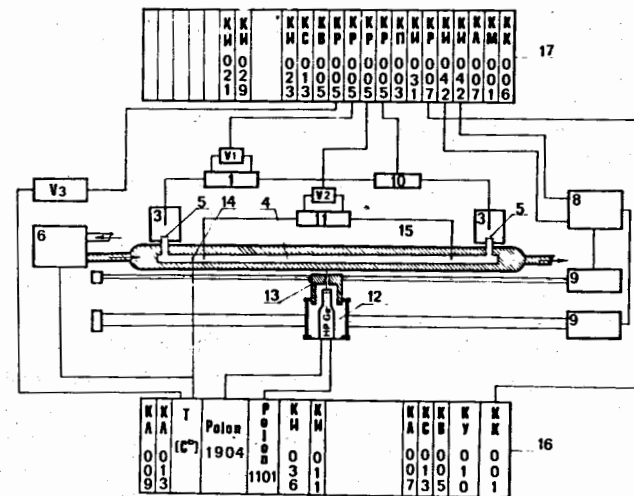


Рис. 7. Аппаратурная блок-схема установки для зонного электрофореза в свободных электролитах: 1 – источник высокого напряжения; 2 – детектор из чистого германия; 3 – приэлектродные пространства; 4 – электромиграционная трубка; 5 – ядерный фильтр; 6 – термостат; 7 – термостатирующий кожух; 8 – блок управления шаговых двигателей; 9 – шаговый двигатель; 10 – амперметр; 11 – высокоомный делитель напряжения; 12 – передвижная тележка; 13 – свинцовый коллиматор; 14 – датчик температуры; 15 – ввод пробы; 16, 17 – крейт КАМАК с микро-ЭВМ и интерфейсными блоками.

торых примерно на три порядка выше, чем у астата; разделение проводится в потоке воздуха;

б) из висмута, облученного альфа-частицами с энергией 36 МэВ; выделение проводится в потоке гелия.

В обеих методиках астат адсорбируется из газового потока при температуре  $175 \pm 25^\circ C$  металлическим серебром. Продолжительность методик  $45 \pm 15$  минут, выход астата  $> 99\%$ , радионуклидных загрязнений нет.

2. Разработана методика получения препаратов астата высокой удельной (объемной) активности в растворах заданного химического состава, основанная на перегонке астата в замкнутом объеме.

3. Разработана экспериментальная методика определения подвижности в свободных электролитах астата и ультрамикрочастиц ( $10^{-9} + 10^{-11}$ ) г других ионов  $\gamma$ -радионуклидов.

4. Разработана конструкция электрохимической ячейки для проведения электрофореза ионов в свободных электролитах и созданы системы:

- стабилизирующие в ячейке температуру ( $\pm 0,02^\circ\text{C}$ ) и pH в процессе эксперимента,

- контролирующие градиент напряжения ( $\pm 0,01\text{ В}$ ),

- регистрирующие распределение активности вдоль ячейки и накапливающие эту информацию во времени.

5. Создан пакет программ для обработки результатов измерений непосредственно в процессе эксперимента на ЭВМ ЕС-1010, которая была связана с разработанной регистрирующей системой (режим *off-line*).

6. Определена подвижность аниона астагида при бесконечных разбавлениях, равная  $(9,5 \pm 0,3)\text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Показано, что астагид-ион устойчив только при  $\text{pH} > 7$ , что не противоречит известной тенденции об уменьшении стабильности анионов галогенидов в растворах при увеличении их атомного номера.

7. Впервые определена скорость миграции катиона  $(\text{At}\theta)^+$  и показано, что она зависит от pH среды, что согласуется с представлениями о том, что он является протонированной гипоастатной кислотой  $(\text{AtOH}_2)^+$ ; сделана оценка величины константы депротонирования, которая приблизительно равна  $3 \cdot 10^{-2}$ .

8. Определены на основании измерений подвижностей катиона астата в  $(1 \cdot 10^{-6} \leq [\text{At}^+] \leq 1,5 \cdot 10^{-1})\text{ М}$  константы устойчивости хлоридных комплексов  $\text{AtCl}$  и  $\text{AtCl}_2^-$ :  $\beta_1 = 9,5 \cdot 10^2\text{ М}^{-1}$  и  $\beta_2 = 2,38 \cdot 10^5\text{ М}^{-2}$ .

9. Впервые определенная нами подвижность  $\text{AtCl}_2^-$ , равная  $3,0 \cdot 10^{-4}\text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , оказалась близкой по абсолютной величине максимальной подвижности  $(\text{At}\theta)^+$ , равной  $3,08 \cdot 10^{-4}\text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Такое совпадение величин подвижности ионов позволяет сделать предположение, что  $(\text{At}\theta)^+$  является бидентантным аквакомплексом.

10. Образование  $\text{AtCl}_2^-$  в реакциях  $(\text{At}\theta)^+$  с хлоридными ионами с заметной скоростью идет при низких величинах pH растворов. В нейтральных средах комплекс не образуется, но уже сформированный  $\text{AtCl}_2^-$  в хлоридсодержащих растворах устойчив при  $\text{pH} = 8 \pm 1$ . Наблюдавшийся экспериментальный факт требует дальнейшего исследования и интерпретации.

11. Разработана перспективная схема аппаратной организации исследований химических свойств астата и ионов других радионуклидов методом зонного электрофореза в свободных электролитах, базирующаяся на новой модификации регистрирующей системы с полупроводниковым детектором, управляемой микро-ЭВМ. Очевидно, что новая система позволит расширить программу исследований на области, интересные для химии электролитов, медицины и биологии.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В РАБОТАХ:

1. Dreyer I., Dreyer R., Chalkin V.A., Milanov M. Halogenidkomplexe von in wässrigen Lösungen stabilen Astatkationen. Radiochem. Radioanal. Letters, 1979, 40 (3), p. 145-154.
2. Milanov M., Doberenz V., Khalkin V.A., Marinov A. Chemical Properties of Positive Singly Charged Astatine Ion in Aqueous Solution. J. of Radioanal. and Nucl. Chem., 1984, 83 (2), p. 291-299.
3. Doberenz V., Dang Duc Nhan, Dreyer R., Milanov M., Norseyev Yu.V., Khalkin V.A. Preparation of Astatine of High Specific Activity in Solutions of a given Composition. Radiochem. Radioanal. Letters, 1982, 52 (2), p. 119-128.
4. Миланов М., Доберенц В., Ноак М., Драйер Р., Халкин В.А. Определение подвижностей ионов радионуклидов в свободном электролите. Радиохимия, 1982, 24, с. 520-523.
5. Миланов М., Маринов А., Чан Ким Хуанг, Доберенц В., Журавлев Н.И., Саламатин А.В., Василев Д., Халкин В.А. Схема аппаратной организации и методика обработки результатов при определении скоростей миграции ионов горизонтальными зонным электрофорезом в свободных электролитах. Сообщение ОИЯИ, 6-83-209, Дубна, 1983. - 10 с.
6. Миланов М., Чан Ким Хуанг, Шонинский Д., Реш, Ф., Халкин В.А. Ячейка для горизонтального зонного электрофореза ионов в растворах фоновых электролитов без инертных наполнителей. Препринт ОИЯИ, Р6-86-549, Дубна, 1986. - 8 с.
7. Вашаров Л., Драйер М., Миланов М., Гуреев Ю.В., Халкин В.А. Авторское свидетельство СССР № 947025. Бюллетень ОИПОТЗ № 28 от 30.07.82 г., с. 98.
8. Миланов М., Халкин В.А., Чан Ким Хуанг. Авторское свидетельство СССР № 1295312. Бюллетень ОИПОТЗ № 9 от 7.03.87 г., с. 212.
9. Milanov M., Doberenz V., Marinov A., Khalkin V.A. Determination of Ion Mobilities of Radionuclides in a Free Electrolyte. J. Radioanal. Nucl. Chemistry. 1984, v. 82, p. 101-104.

Рукопись поступила в издательский отдел  
29 мая 1987 года.