

16

1953



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

В. Кноблах, Жэн Дэ-хоу

995

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 1

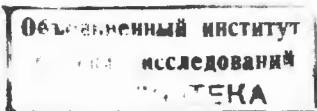
Быстрое разделение редкоземельных элементов
методом электрофореза на бумаге в среде
этилендиаминтетрауксусной кислоты

Дубна 1962 год

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 1

Быстрое разделение редкоземельных элементов
методом электрофореза на бумаге в среде
этилендиаминтетрауксусной кислоты

нр. 1490/6



Дубна 1962 год

А н н о т а ц и я

В работе показана возможность быстрого разделения некоторых радиоактивных редкоземельных элементов за время меньше одной минуты.

V.Knoblokh, Ren de-hou

ELECTROPHORETIC BEHAVICUR OF SOME COMPLEX JONS I.

Rapid Separation of Rare-Earth Isotopes by Paper Electrophoresis
in the EDTA Media.

A b s t r a c t

New rapid electrophoretic method is described which allows to separate radioactive rare-earth elements during a time shorter than one minute.

Как показано в работах /1,2,3,4/, разделение редкоземельных элементов методом электрофореза на бумаге может быть хорошим, но продолжительность этих способов для некоторых целей, связанных с разделением короткоживущих изотопов велика.

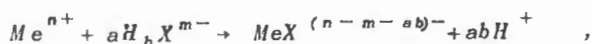
Скорость разделения, в первую очередь, зависит от разной подвижности ионов и от величины падения потенциала. Так как разность подвижностей свободных ионов химически похожих элементов не бывает большой, разделение можно успешно проводить лишь в среде комплексообразователей.

Одним из подходящих комплексообразователей для электрофоретического разделения редкоземельных элементов на бумаге является этилендиаминтетрауксусная кислота /5,6/, которая применялась ранее для разделения Ba и Sr /7/. В цитируемой работе было получено уравнение для приблизительного расчета середины переходной области.

$$pH \cong - \frac{1}{ab} \lg K^1 - \frac{1}{b} \lg c, \quad b \neq 0$$

где

K^1 - константа равновесия реакции

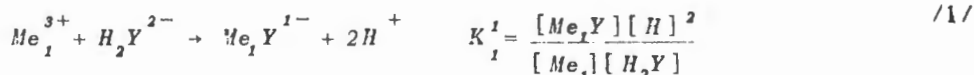


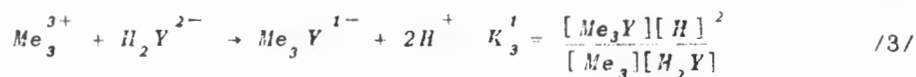
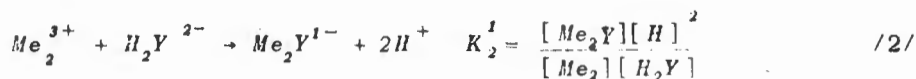
c - концентрация ионов H_bX^{m-} .

Так как константа равновесия реакции K^1 для редкоземельных элементов и этилендиаминтетрауксусной кислоты большая, хорошее разделение можно получить только при больших концентрациях водородных ионов. Но в кислых растворах проводимость велика за счет большой подвижности водородных ионов и, следовательно, эти растворы не пригодны для опытов, где используется большое падение потенциала.

Мы понизили концентрацию свободных ионов этилендиаминтетрауксусной кислоты / H_2Y^{2-} / прибавлением вспомогательного иона металла, у которого константа равновесия с этилендиаминтетрауксусной кислотой близка к константам разделяемых ионов. Наилучшие результаты мы получили, когда в качестве вспомогательного металла использовался редкоземельный элемент.

Для приблизительных расчетов условий разделения редкоземельных элементов рассмотрим два элемента Me_1 и Me_2 в присутствии H_2Y^{2-} и вспомогательного металла Me_3 . Предполагаются следующие реакции и константы равновесия





Из работ Консдена и сотрудников^{/8/} следует, что для вещества, находящегося в нескольких формах с разной подвижностью, суммарную подвижность можно написать в нашем случае /для Me_1 / в следующем виде:

$$u_1 = \frac{u_{Me_1}[Me_1] + u_{Me_1Y}[Me_1Y]}{[Me_1] + [Me_1Y]} \quad /4/$$

В присутствии избытка вспомогательного металла концентрация свободных ионов комплексообразователя будет определяться уравнением /3/.

Из уравнений /3/, /4/ следует:

$$u = \frac{u_{Me_1}[Me_3] + u_{Me_1Y} \frac{K_1^I}{K_3^I} [Me_3Y]}{[Me_3] + \frac{K_1^I}{K_3^I} [Me_3Y]} \quad /5/$$

Логарифмированием получаем

$$\lg \frac{[Me_3Y]}{[Me_3]} = \lg \frac{u_1 - u_{Me_1}}{u_{Me_1Y} - u} - \lg K_1^I + \lg K_3^I \quad /6/$$

Для середины кривой зависимости u от $\lg \frac{[Me_3Y]}{[Me_3]}$ получим

$$\lg \frac{[Me_3Y]}{[Me_3]} = \lg K_3^I - \lg K_1^I \quad /7/$$

Из расчетов видно, что при электрофорезе/в присутствии вспомогательного металла/ область перехода зависит от отношения $\frac{[Me_3Y]}{[Me_3]}$. Аналогично для металла Me_2 можно написать:

$$\lg \frac{[Me_3Y]}{[Me_3]} = \lg K_3^I - \lg K_2^I \quad /8/$$

Поскольку разница между u_{Me_1} и u_{Me_2} , с одной стороны, и u_{Me_1Y} и u_{Me_2Y} - с другой, небольшая, то наилучшее разделение будет в условиях, приблизительно определенных уравнением

$$\lg \frac{[Me_3Y]}{[Me_3]} \cong \lg K_3^I - \frac{1}{2} \lg K_1^I - \frac{1}{2} \lg K_2^I .$$

Экспериментальная часть

Для построения электрофоретических кривых зависимости подвижности от логарифма $\frac{[Me_3Y]}{[Me_3]}$ мы использовали изотопы Ce^{144} с дочерним Pr^{144} и $Eu^{152+154}$. Электролит был приготовлен из 0,1 м раствора двуназевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты /Хелатон III - Lachema пр /.

Во всех этих опытах исходный раствор комплексообразующего реагента был разбавлен до 0,008М. В качестве вспомогательных металлов использовались растворы La, Ce, Pr ($LaCl_3, Pr(NO_3)_3, Ce(NO_3)_3$) в концентрациях 0,1 м. Опыты проводились на приборе, схематически изображенном на рисунке 2. Падение потенциала - 120 в/см. Подвижность ионов рассчитана по формулам Кункеля и Тисселия. Зависимость подвижности элементов от $\lg \frac{[Me_3Y]}{[Me_3]}$ для La, Ce, Pr изображена на графике 1 / а, б, с /. Из графика видно, что середина кривых - в катодной области.

Быстрое разделение редкоземельных элементов

Эти результаты были использованы для выбора условий, пригодных для быстрого разделения некоторых изотопов редкоземельных элементов.

На рис. 3 показано разделение $Ce^{144}, Pr^{144}, Pm^{147}, Eu^{152+154}$ в растворе 0,0025м Хелатона III и 0,0037м Ce . Падение потенциала - 250 в/см, время опыта - 180сек

На рис. 4а показано выделение дочернего $La^{134} / T_{1/2} = 6,5$ м/ из смеси изотопов церия, содержащих материнский Ce^{134} . В параллельном опыте была разделена знакомая смесь Ce^{144}, Pr^{144} /4в/. Разделение проведено в 0,001м растворе Хелатона III и 0,005м азотнокислого церия. Время разделения - 180 сек.

Рисунок 5 показывает разделение смеси $Ce^{144}, Pr^{144}, Eu^{152+154}$ за время 45 сек. Электролит: 0,00043м по Хелатону III и 0,0013м - по солянокислому лантану. Падение потенциала - 450 в/см. Сплошная кривая показывает результаты измерения активности по плоски через 6 мин. после начала разделения, пунктирная кривая показывает измерение спустя 2 часа после опыта. В обоих случаях продолжительность измерения составляла 4 минуты.

Рисунок 6 показывает разделение $Ce^{144}, Pr^{144}, Eu^{152+154}$ за время 25 сек. Падение потенциала 800 в/см. Раствор 0,0005 м по Хелатону III и 0,0015м - по азотнокислому церию.

З а к л ю ч е н и е

1. Показана возможность разделения электрофорезом на бумаге редкоземельных элементов в присутствии вспомогательного металла.

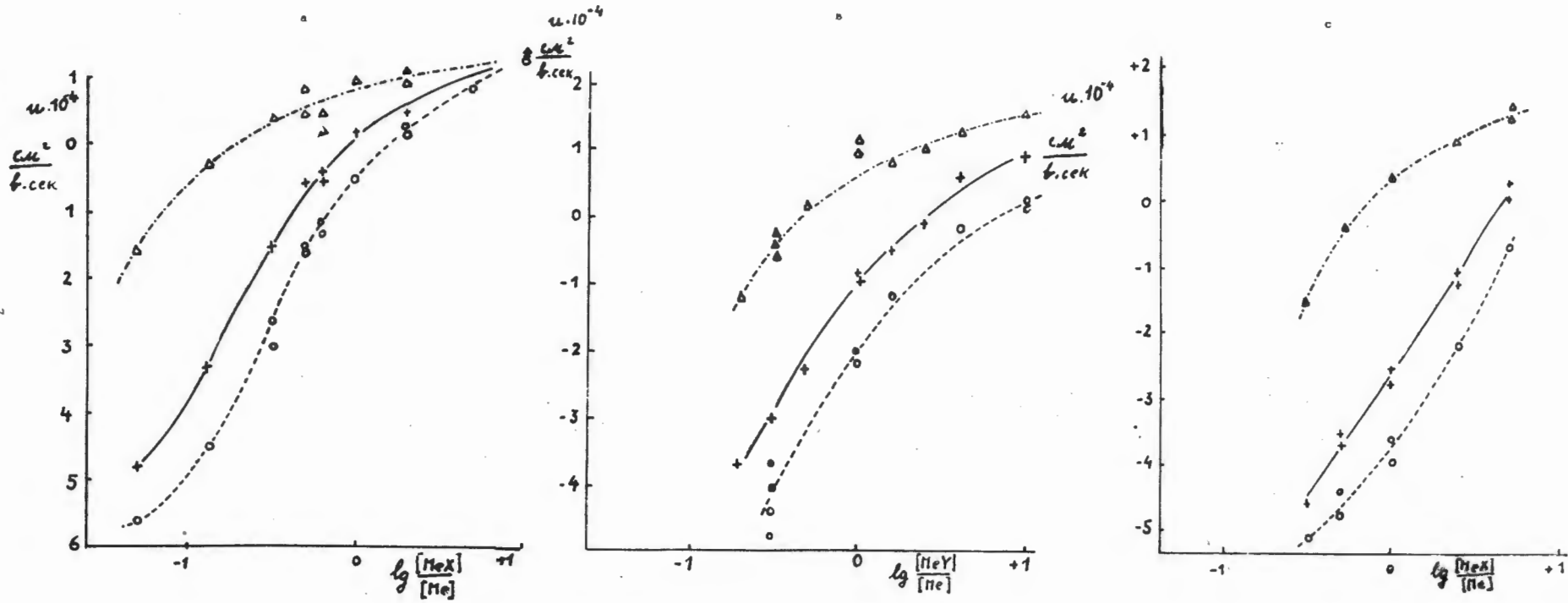
2. Показаны результаты быстрого разделения некоторых легких редкоземельных элементов и возможность использования этого метода для исследования короткоживущих дочерних изотопов.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность А.К. Лаврухиной за ценные советы, а также А.И. Климовской за помощь в экспериментальной работе.

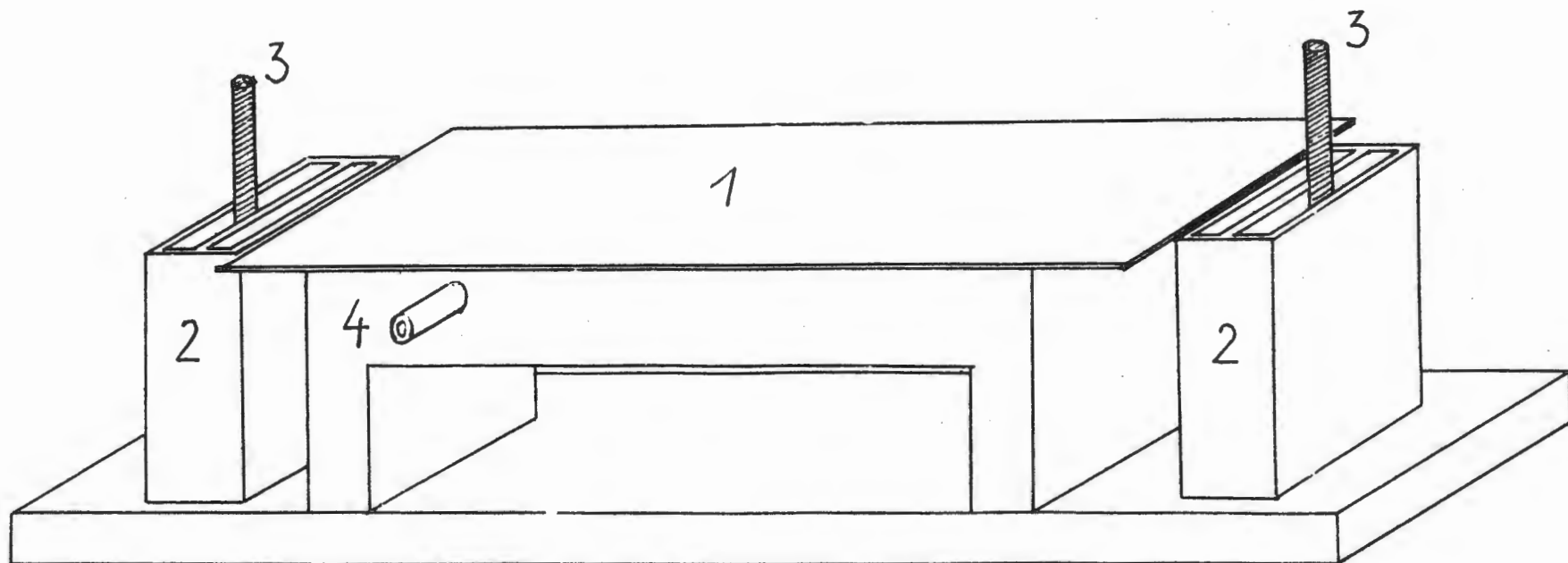
Л и т е р а т у р а

1. Lederer M. Comt Rend. d. Sci. 236 200 /1953/ Anal. Chim. acta 11 145 / 1954/
2. Sato TR, Norris WP, Strain HH. J. Am. Chem. Soc. 26 267 / 1954/
3. Knobloch V. Urbanec Z. Comt. Rend. du XXXI. Congr. Internat. chim. Indust. Liege 1958
4. Kertes A.S. J. Inorg. Nucl. Chem. 10 161 / 1959 /
5. Schumacher E. Streif H.J. Helv. Chim. Acta 41 824 / 1958 /
6. Schumacher E. Streif H.J. Helv. Chim. Acta 41 1771 / 1958 /
7. В. Knobloch, Жень Дэ-Хоу. Разделение бария и стронция методом электрофореза на бумаге. Препринт ОИЯИ 892 (1962) .
8. Consden R. Gordon A.H. Martin A.J.P. Biochem J. 40. 33. / 1946 /

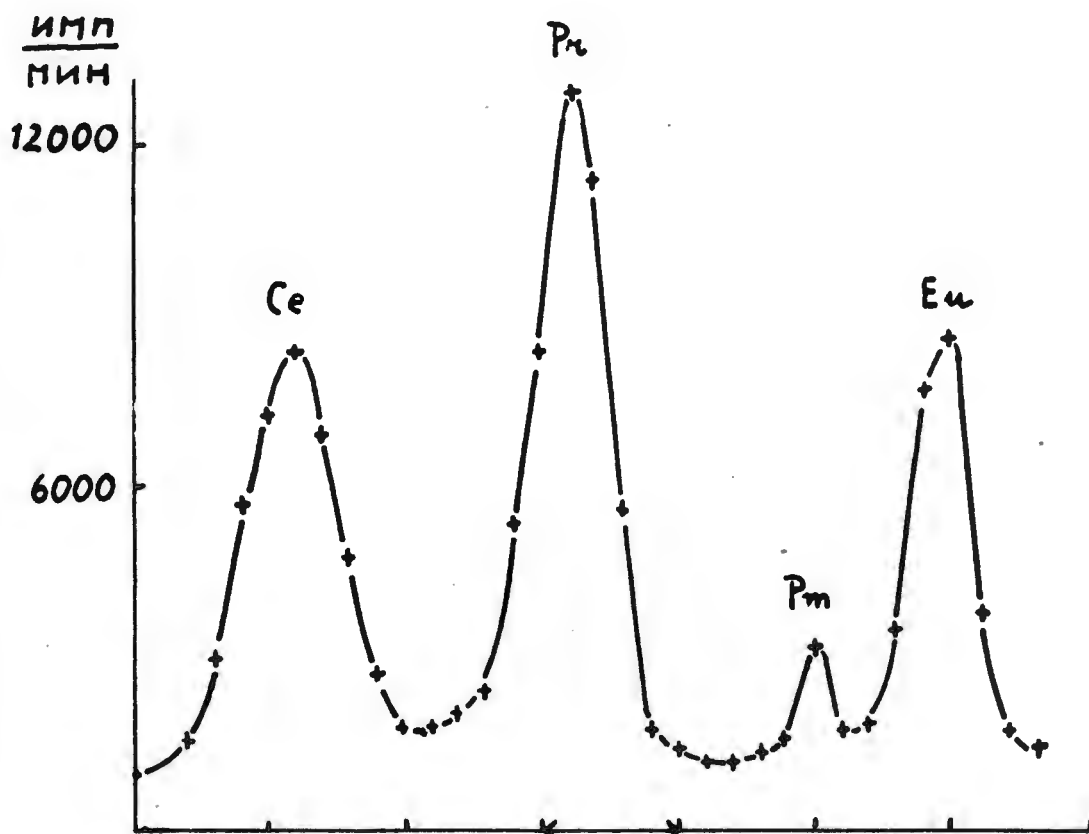
Рукопись поступила в издательский отдел
25 мая 1962 года.



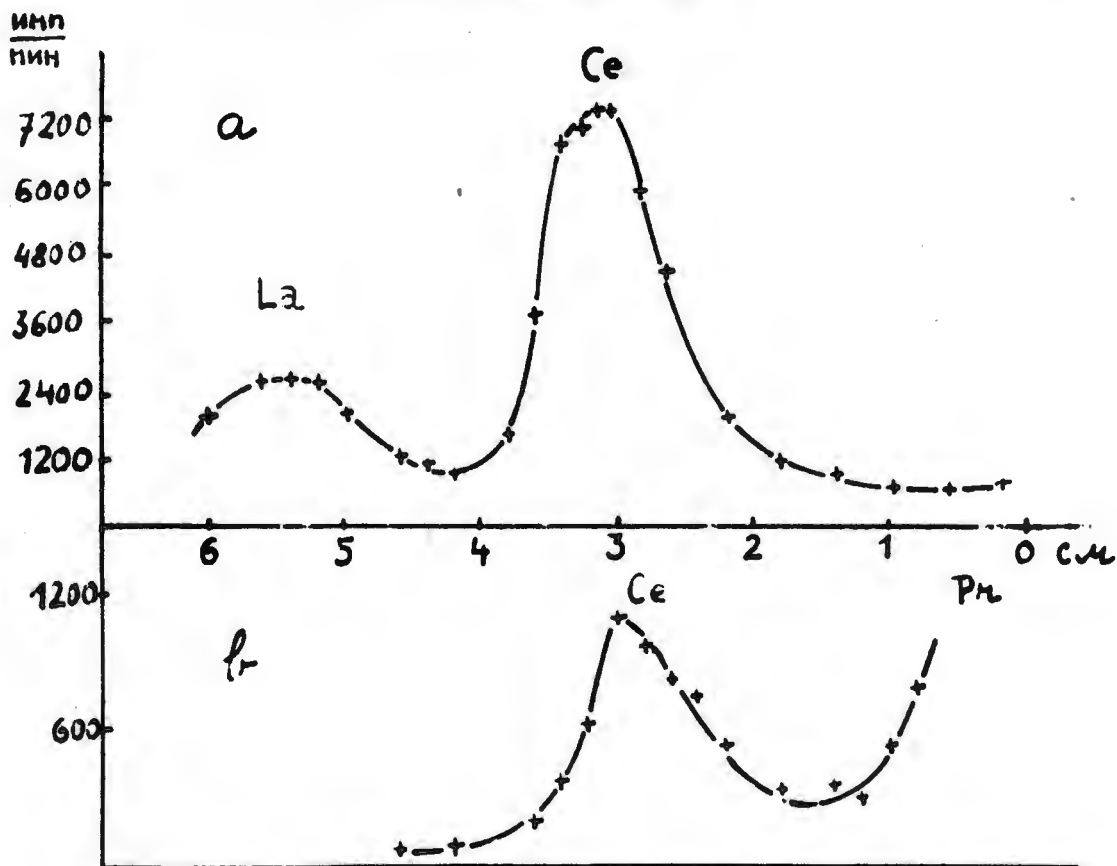
Р и с. 1. Зависимость ионизационных $\sigma_{L\alpha}$, $\sigma_{Ne\gamma}$ и $\sigma_{E\gamma}$ от отношения $\frac{[NeY]}{[Ne]}$
 а - в среде $L\alpha$;
 в - в среде $Ne\gamma$;
 с - в среде $E\gamma$;
 O $\sigma_{L\alpha}$, + $\sigma_{Ne\gamma}$, Δ $\sigma_{E\gamma}$



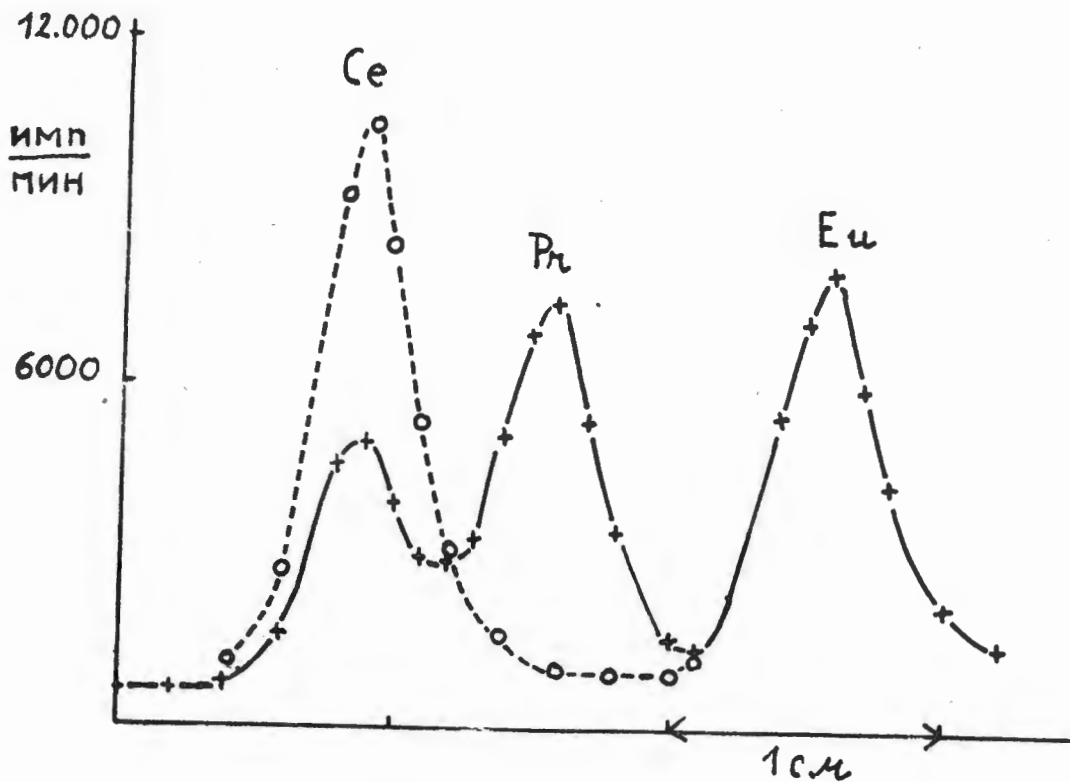
Р и с. 2. Схема электрофоретического прибора.
1. Стекла́нная пласти́нка.
2. Электродные ванночки.
3. Электроды.
4. Подвод охлаждающей воды.



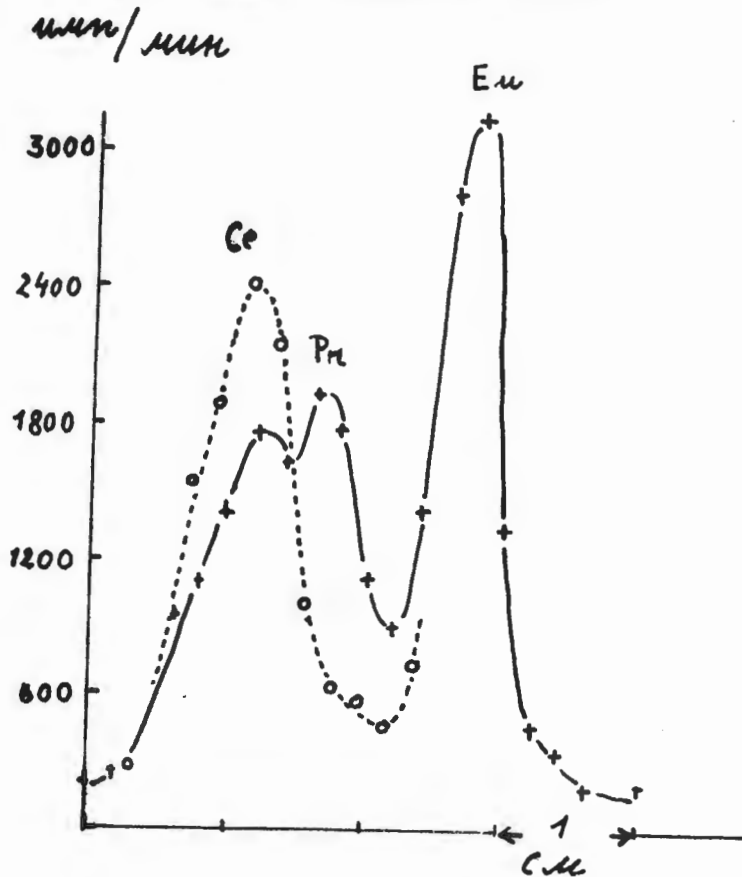
Р и с. 3. Разделение редкоземельных элементов в среде этилендиамина-тетрауксусной кислоты за время 180 сек.



Р и с. 4. Разделение редкоземельных элементов за время 180 сек в среде этилендиамина-тетрауксусной кислоты:
 а/ отделение дочернего La^{138} / $T_{1/2} = 6,5$ мин /
 от материнского Ce^{134}
 б/ разделение смеси Ce^{134} и Pr^{144} / как эталон подвижности /.



Р и с. 5. Разделение Ce^{144} дочернего Pr^{144} и $Eu^{152+152}$ за время 45 сек в среде этилендиаминтетрауксусной кислоты.



Р и с. 6. Разделение Ce^{144} дочернего Pr^{144} и $Eu^{152+154}$ за время 25 сек в среде этилендиаминтетрауксусной кислоты.