

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

P12-87-146

Б.Горски, Зен Зин Пхар

**ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННЫЙ МЕТОД  
В РАДИОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ**

Комплексообразование редкоземельных  
и трансплутониевых элементов  
с 1,2- диаминоциклогексантауксусной кислотой

Направлено в журнал "Isotopenpraxis"

**1987**

## 1. Введение

Электромиграция является одним из методов изучения состояния ионов в растворе. Одно из важнейших ее достоинств – возможность изучения свойств элементов, находящихся в ультрамикроразбавлениях, прежде всего трансплутониевых и особенно трансфермиевых элементов, а также некоторых продуктов деления. Электромиграция – удобный метод изучения комплексообразования, гидролиза, электропроводности. В качестве примера можно привести использование разных вариантов электромиграции для определения констант стабильности комплексов лантанидов и актинидов с разнообразными лигандами <sup>1,2/</sup>.

В настоящей работе сообщаются результаты исследований комплексообразования некоторых редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых элементов (ТПЭ) с 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислотой (ДЦТА), литературные данные по константам устойчивости которых отличаются друг от друга. Для Рт они совсем отсутствуют. Кроме того, ДЦТА интересна как лиганд для эффективного разделения РЗЭ и ТПЭ <sup>3/</sup>.

## 2. Экспериментальная часть

Измерение подвижности ионов мы проводили на электромиграционной аппаратуре, схема которой показана на рис.1. Использовали ячейку без носителя, представляющую собой охлаждаемую стеклянную трубку диаметром 3 мм и длиной 350 мм с тремя отверстиями, для ввода исследуемого раствора, а также измерительных платиновых электродов. Ячейка связана с буферными и электродами, которые разделены ядерными фильтрами, что препятствует перемешиванию жидкости в ячейке. В процессе работы в электродных сосудах производилось постоянное обновление электролита с целью предотвращения накопления продуктов электролиза.

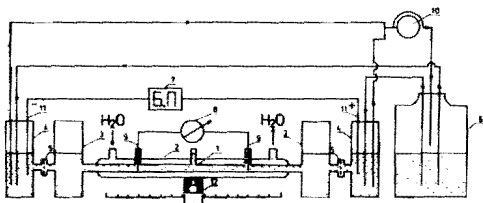
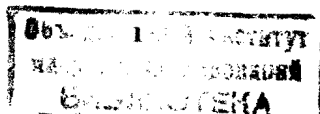


Рис.1. Схема электромиграционной установки на свободном электролите.

1 – ячейка для электромиграции, 2 – рубашка для термостатирования, 3 – буферные сосуды, 4 – электродные сосуды, 5 – мембрана из ядерного фильтра, 6 – блок для оборота электролита, 7 – блок питания УИП-1, 8 – высокоомный вольтметр ВК2-20, 9 – платиновые проволочки, 10 – насос, 11 – электроды, 12 – сцинтилляционный детектор



Перед началом опыта установку наполняли электролитом и ячейку термостатировали (20°C). Через среднее отверстие вводили исследуемый раствор с радиоактивным индикатором. Создавали поле напряженности порядка 10 В/см и в течение 30 мин по  $\gamma$ -излучению следили с помощью подвижного сцинтилляционного детектора за миграцией радиоактивной зоны в ячейке. Для исследования  $Pm$  использовали электромиграционную аппаратуру, описанную в /4/.

В качестве радиоактивных индикаторов применяли  $^{88}y$ ,  $^{147}Pm$ ,  $^{160}Tb$ ,  $^{241}Am$ ,  $^{249}Cf$ . Радиохимическую чистоту метчиков проверяли  $\gamma$ -спектрометрически. Электромиграцию проводили в растворе электролита при pH = 2,5 и ионной силе  $\mu = 0,035$ , которые создавали  $HClO_4$  и  $NaClO_4$ . Растворы комплексообразователя приготавливали из 1,2-диаминоциклогексантауксусной кислоты марки ч.д.а., растворением ее в  $NaOH$  из расчета образования соединения состава  $Na_2H_2$  ДЦТА. Ионную силу  $\mu$  устанавливали с учетом равновесных концентраций разных форм лиганда и pH-раствора, т.е.

$$\mu = \frac{[H_2DЦТА]}{2} + \frac{4[H_2DЦТА^{2-}]}{2} + \frac{9[H_2DЦТА^{3-}]}{2} + \frac{16[DЦТА^{4-}]}{2} + \frac{[H^+]}{2} + \frac{[ClO_4^-]}{2} + \frac{2[Na^+]}{2} \quad (I)$$

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Определение подвижности ионов

Подвижность ионов в электрическом поле – важная характеристика для определения состояния ионов в растворе. Методом электрофореза на инертном носителе мы определили подвижность ионов прометия. Электрофоретическую подвижность ( $U_3$ ) рассчитали по уравнению

$$U_3 = \frac{d \cdot l}{t \cdot V}, \quad (2)$$

где  $d$  – расстояние между электродами,  $l$  – путь, пройденный ионами за время  $t$ ,  $V$  – напряжение между электродами. Для определения истинных подвижностей ионов ( $U_{и}$ ) из экспериментальных значений  $U_3$  необходимо их пересчет по методу, описанному в /4/. Подвижность  $Pm^{3+}$  была определена из  $U_{и}$  и  $U_3$  ионов  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ , согласно выражению

$$U_{и} = U_3 \cdot k^2 \quad (3)$$

Полученные значения приведены в таблице I.

Таблица I  
Определение подвижности ионов  $Pm$

Ион	$\frac{\mu}{\Gamma\text{-ЭКВ}}$ л	$\frac{U_3}{\Omega}$ CM <sup>2</sup>	$\frac{U_{и}}{\Omega}$ CM <sup>2</sup>	$k^2$
	$KNO_3$			
$Na^+$	0,035	17,8	38,5	2,16
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	0,010	22,5	41,9	1,87
	0,035	17,7	37,3	2,10
	0,100	12,9	32,0	2,48
$\frac{1}{3}Pm^{3+}$	0,010	16,2	30,3	
	0,035	12,2	25,6	
	0,100	7,9	19,6	
$\frac{1}{3}La^{3+}$	0,035		33,5	
$\frac{1}{3}Ce^{3+}$	0,035		31,5	
$\frac{1}{3}Nd^{3+}$	0,035		28,5	

Опыты проводили при 18°C в течение 30 мин. при напряженности поля 10 В/см и при различных ионных силах  $\mu$ . Значения  $U_{и}$  для  $Na^+$  и  $\frac{1}{2}Ca^{2+}$  взяты из литературы /5/. Полученные таким образом подвижности ионов  $Pm^{3+}$  хорошо сопоставимы с аналогичными данными для  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ . Это указывает на применимость предложенного метода для определения подвижности ионов.

#### 3.2. Комплексообразование с диаминоциклогексантауксусной кислотой

Исследование комплексообразования  $Pm^{3+}$  с 1,2-диаминоциклогексантауксусной кислотой проводили по методу, описанному в /6/. Была определена зависимость электромиграции ионов прометия от концентрации комплексообразователя при ионной силе  $\mu = 0,035$  ( $NaClO_4$ ) и температуре 20°C. На рис.2 показана электромиграционная кривая в пределах равновесной концентрации лиганда от  $8 \cdot 10^{-19}$  моль/л до  $5 \cdot 10^{-16}$  моль/л.

Из литературных данных о комплексообразовании редкоземельных и трансплутониевых элементов с ДЦТА и из ранее проведенных нами ионообменных исследований комплексообразования  $Pm^{3+}$  с ДЦТА<sup>4-</sup> известно, что  $Pm^{3+}$  образует с ДЦТА<sup>4-</sup> одну комплексную форму  $[Pm(DЦТА)]^-$ .

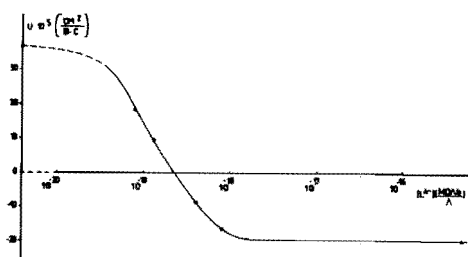


Рис.2. Электромиграционная кривая протетия в системе с ДЦТА на инертном носителе.

В этом случае электромиграционное уравнение <sup>12/</sup>

$$u_c = \frac{u_M[M] + \frac{\beta}{2}(u_i \beta_i [M][L])^2}{[M] + \frac{\beta}{2}(\beta_i [M][L])^2} \quad (4)$$

упрощается до

$$u_c = \frac{u_M + u_{ML} \cdot K[L]}{1 + K[L]}, \quad (5)$$

откуда для константы устойчивости (K) комплекса получаем

$$K = \frac{u_c - u_M}{u_{ML} - u_c} \cdot \frac{1}{[L]}, \quad (6)$$

где  $u_M$  - электромиграционная подвижность катиона ( $Prm^{3+}$ ),  
 $u_{ML}$  - электромиграционная подвижность комплекса ( $[Prm \text{ ДЦТА}]^-$ ),  
 $u_c$  - средняя электромиграционная подвижность ионов,  
 $[L]$  - равновесная концентрация лиганда,  
 $[M]$  - равновесная концентрация иона металла,

$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$  - полная константа устойчивости комплекса.

Расчет константы устойчивости для  $Prm^{3+}$  с ДЦТА из полученных электромиграционных подвижностей привел к значению  $\lg K = 18,9 \pm 0,2$ . Пересчет на ионную силу  $\mu = 0,1$  производили при помощи коэффициентов активности

$$K_{0,1} \frac{f_{ML}^{-}(0,1)}{f_{M^{3+}}(0,1) f_{L^{-}}(0,1)} = K_{0,035} \frac{f_{ML}^{-}(0,035)}{f_{M^{3+}}(0,035) f_{L^{-}}(0,035)}. \quad (7)$$

Коэффициенты активности рассчитывали из

$$-\lg f = \frac{0,509 \cdot z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (8)$$

Для  $\mu = 0,1$  получили константу устойчивости для  $Prm$  с ДЦТА  $\lg K = 17,8 \pm 0,2$ . Такое же значение получено нами ранее из ионообменных исследований этой системы.

Комплексообразование  $Y$ ,  $Tb$ ,  $Am$  и  $Cf$  исследовали при помощи электромиграции в свободном электролите на установке, показанной на рис.1. При постоянном значении  $pH = 2,5$  были определены подвижности ионов в зависимости от равновесной концентрации комплексообразователя  $[L^{4-}]$  в интервале от  $5,78 \cdot 10^{-22}$  моль/л до  $1,15 \cdot 10^{-18}$  моль/л. На рис.3 приведены электромиграционные кривые, полученные нами для  $Y$ ,

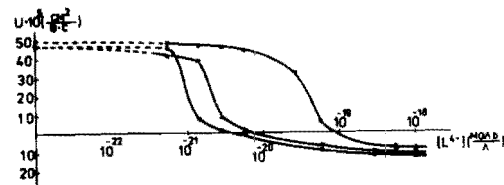


Рис.3. Кривые электромиграции  $Am$ ,  $Cf$  и  $Y$  в зависимости от равновесной концентрации ДЦТА в свободном электролите.

$Am$ ,  $Cf$ . По уравнению (6) рассчитаны соответствующие константы устойчивости комплексов при  $\mu = 0,035$ . Результаты приведены в таблице 2, там же приведены пересчитанные значения для  $\mu = 0,1$ .

Таблица 2.

Константы устойчивости комплексов  $Prm$ ,  $Y$ ,  $Tb$ ,  $Am$ ,  $Cf$

Элемент	$\lg K$	$\lg K$	$\lg K_{лит.}$	метод
	$\mu = 0,035$ ( $NaClO_4$ )	$\mu = 0,1$	$\mu = 0,1$	
$Prm$	$18,9 \pm 0,2$	$17,8 \pm 0,2$	-	электромигр.
$Tb$	-	$19,5 \pm 0,2$	$19,2 / 8/$ $19,5 / 7/$	ионный обм. полярограф.
$Y$	$20,4 \pm 0,2$	$19,3 \pm 0,2$	$19,15 / 7/$	полярограф.
$Am$	$19,4 \pm 0,2$	$18,3 \pm 0,2$	$18,79 / 8/$ $18,34 / 2/$	ионный обм. электромигр.
$Cf$	$20,7 \pm 0,2$	$19,6 \pm 0,2$	$19,42 / 8/$ $19,74 / 2/$	ионный обм. электромигр.

Сравнение наших значений с литературными данными, полученными методами полярографии <sup>17/</sup>, ионного обмена <sup>18/</sup> и электромиграции на инертном носителе <sup>12/</sup>, показывают хорошее совпадение значений констант устойчивости.

Авторы выражают благодарность академику Г.Н.Флерову и чл.-корр. ЧСАН И.Зваре за постоянную поддержку работы, Ю.С.Короткину за ценные замечания, Г.В.Букланову за помощь при эксперименте.

### Л и т е р а т у р а

1. А.В.Степанов, А.Б.Шалинец. Радиохимия, XIII, 4 (1971), 644.
2. А.В.Степанов, Е.К.Корчемная. "Электромиграционный метод в неорганическом анализе", Москва, изд. Химия, 1979.
3. А.В.Степанов. Журн. неорг. хим. XVI, II (1971).
4. B.Gorski, H.Koch, J.Inorg.Nucl.Chem. 31 (1969) 3565.
5. J.D'Ans, E.Lax "Taschenbuch für Chemiker u.Physiker" Springer Verlag, 1949.
6. B.Gorski, H.Koch, J.Inorg.Nucl.Chem. 32 (1970) 3831.
7. L.G.Sillen, A.E.Martell "Stability Constants of Metal-Ion-Complexes", London.
8. R.D.Baybarz, J.Inorg.Nucl.Chem. 28 (1966) 1055.

Рукопись поступила в издательский отдел  
9 марта 1987 года.

Горски В., Зен Зин Пар P12-87-146  
Электромиграционный метод в радиохимических  
исследованиях. Комплексообразование редко-  
земельных и трансплутониевых элементов с 1,2-  
диаминоциклогексантетрауксусной кислотой

Исследовалась электромиграция ионов Pm, Tb, Y, Am и Cf в системе с комплексом 1Y /1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислотой/ и определялись константы устойчивости комплексов. Сравнивались методики электромиграции на инертном носителе и в свободном электролите. Для Pm определена подвижность ионов.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

Gorski B., Zen Zin Par P12-87-146  
Electromigration Method in Radiochemical  
Investigations. The Complex Formation of  
Lanthanides and Actinides with 1,2-Diamino-  
cyclohexanetetraacetic acid

Electromigration of Pm, Tb, Y, Am and Cf in solutions of 1,2-Diaminocyclohexanetetraacetic acid has been investigated, the stability constants of the complexes were determined. The methods of free-liquid electrophoresis and of electrophoresis on porous medium are compared. The mobility of Pm (III) is determined.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987