

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

99-51

P12-99-51

С.Н.Дмитриев, М.В.Миланов*, О.Д.Маслов

ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННЫЙ МЕТОД
В СВОБОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ
В РАДИОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Направлено в журнал «Радиохимия»

*ИЯИЯЭ БАН, София

1999

Дмитриев С.Н., Миланов М.В., Маслов О.Д.
Электромиграционный метод в свободном электролите
в радиохимических исследованиях

P12-99-51

Дан аналитический обзор применения электромиграционного метода в свободном электролите в радиохимических исследованиях. Приводятся краткие сведения о современном состоянии и развитии исследований по применению этого метода в этой области.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1999

Перевод авторов

Dmitriev S.N., Milanov M.V., Maslov O.D.
Electromigration Method in the Free Electrolyte
for Radiochemical Investigations

P12-99-51

An analytical review of application of an electromigration method in free electrolyte for radiochemical researches is presented. The brief information on the modern level of researches and development on application of this method is given.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1999

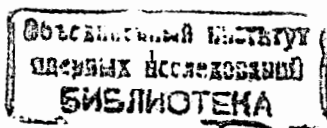
Электромиграция является одним из основных методов изучения состояния свойств трансплутониевых и трансфермиевых элементов, находящихся в ультрамикроразбавлениях в растворе.

Наложение электрического поля вызывает направленное движение ионов в растворах электролитов. При этом энергия поля рассеивается вязкими силами раствора, а возникающие ионные потоки обуславливают его электрическую проводимость. Сама электрическая проводимость растворов определяется скоростью движения ионов, их числом в единице объема и зависит от концентрации и природы растворенного вещества, природы растворителя, температуры и давления. Электрофоретическая подвижность ионов U_c является основным параметром, измеряемым при электромиграции, и представляет собой скорость, с которой мигрируют ионы в растворах электролитов под действием единицы градиента потенциала. Определение электрофоретической подвижности ионов позволяет определять величины, относящиеся к отдельным ионам, а не к электролитам в целом. Электрофоретическая подвижность ионов может быть определена в свободном электролите или в среде пористого инертного наполнителя, пропитанного раствором электролита.

Электромиграционные методы относятся в основном к применению различных вариантов электрофореза в стабилизированных средах, таких как: зонный электрофорез в противотоке, фокусирующий электрофорез, изотахофорез, электрофорез с элюированием, непрерывный двумерный электрофорез. Для стабилизации среды используются пористые наполнители.

Электрофорез на наполнителях имеет целый ряд недостатков: возникновение электроосмотических потоков жидкости, непостоянство фактора торможения для различных ионов, что связано с извилистым путем иона между частицами наполнителя и влиянием процессов, происходящих в двойном электрическом слое на границе раздела фаз: твердое тело - раствор, адсорбция мигрирующих ионов на развитой поверхности наполнителя, снижение наблюдаемой подвижности ионов в результате соударений с частицами пористого наполнителя. Эти недостатки приводят к искажению экспериментальных данных и затрудняют их правильную интерпретацию.

Определение кажущейся подвижности иона, лежащего в основе исследования различных равновесий и нахождение условий разделения элементов, проводят обычно в растворах с постоянной ионной силой, исключая, таким образом, влияние поверхности наполнителя.



Определение подвижности ионов в свободном электролите

Основным методом определения U_c в свободном электролите является метод подвижной границы [1]. Сущность этого метода заключается в измерении смещения границы раздела между растворами двух солей с общим противоионом в электромиграционной ячейке. В этой ячейке два приэлектродных отделения соединяются узкой калиброванной трубкой, в которой образуется граница раздела. Метод применим к солям со значительным различием в подвижности катионов. Раствор соли, для которой определяется подвижность катиона, называют "ведущим", а второй – с подвижностью катиона, заведомо меньшей – "индикаторным" (следящим). При наложении электрического поля градиент напряжения в индикаторном растворе будет больше, чем в ведущем. Для сохранения четкой границы между растворами во времени необходимо свести к минимуму диффузию через нее. В концентрированных растворах это условие обеспечивается механизмом автоматического возвращения, обусловленным разностью в градиентах потенциалов ведущего и индикаторного растворов.

Нижняя концентрационная граница приложения метода определяется специфичностью выбранного способа слежения за смещением границы раздела и электропроводностью растворителя.

Очевидно, что метод подвижной границы не применим для определения подвижности ионов радионуклидов, доступных только в ультрамикрочислах.

Прибор для определения подвижности микроконцентраций радиоактивных ионов был предложен Шведовым и Ничуговским [2]. В их приборе электромиграционная трубка была разделена тремя трехходовыми кранами на два отделения и соединена с приэлектродными пространствами солевыми мостиками. Вся система термостатировалась. Авторами принималось, что для тока небольшой величины температура в электромиграционной трубке равна температуре термостата. Одно отделение ячейки заполнялось фоновым электролитом, второе – тождественным по макросоставу раствором с исследуемым радионуклидом. В процессе электролиза ионы радионуклидов переходили из одного отделения в другое. Время миграции подбиралось так, чтобы активная зона никогда не выходила за пределы второго отделения. После выключения тока измерялась активность раствора в отделении 2. Расстояние, пройденное границей активной зоны в капилляре, определялось по формуле

$$L_2 = \frac{I_2 V_2 - I_0 V_0}{I_0 V_1} \cdot L_1, \quad (1)$$

где I_0 – удельная активность исходного раствора; I_2 – удельная активность раствора в отделении 2; V_1 – объем раствора в отделении 1, соответствующий длине капилляра L_1 ; V_2 – объем раствора в отделении 2; V_0 – объем раствора в кране.

Из величин градиента потенциала и времени электролиза авторами

рассчитывались подвижности ионов радионуклидов. В качестве примера были определены подвижности ионов ^{134}Cs и ^{144}Ce , которые, по мнению авторов, вполне удовлетворительно совпадали с литературными. К тому же выводу пришли и авторы работы [3], которыми использовалась для измерения подвижности радиоактивных ионов методика, не отличающаяся принципиально от описанной выше.

В связи с изучением химических свойств ионов астата Р. Драйром и др. [4, 5, 6] была предложена установка для горизонтального зонного электрофореза. Радионуклиды мигрировали в растворе электролита, заполнявшем стеклянную трубку диаметром 3 мм. Трубка имела два вертикальных открытых патрубка для ввода раствора исследуемого радионуклида. Выделяющееся при электрофорезе тепло отводилось водой заданной температуры ($\pm 0,1$ °C). Предполагалось, что температура электролита в трубке и термостатирующей воды равны. Скорость миграции ионов рассчитывалась исходя из времени, требуемого для прохождения максимумом активной зоны расстояния между стационарно установленными сцинтилляционными счетчиками. Модельные определения подвижностей были выполнены с ^{131}I , ^{82}Br , ^{131}I , $^{110}\text{Ag}^+$. Во всех случаях были получены завышенные результаты (до 50%) по сравнению со справочными данными [7]. Такие отклонения не представляются удивительными, поскольку были совершенно очевидны недостатки в конструкции аппаратуры, в организации эксперимента и в методике регистрации гамма-излучения. Главным результатом этих экспериментов является убедительно доказанная возможность получать воспроизводимые (независимо от абсолютного значения) результаты о подвижности ионов радионуклидов методом зонного электрофореза в свободных электролитах.

Установка для определения подвижности микроконцентраций гамма-радионуклидов была предложена Милановым и др. [8, 9]. Миграция ионов проводилась в горизонтальной стеклянной трубке диаметром 3 мм и длиной до 500 мм. В трубке имелось три вертикальных открытых патрубка. Один из них служил для ввода исследуемого радионуклида, два других – для измерения градиента напряжения и ввода датчика температурного контроля. Высокое напряжение до 1000 В подавалось на платиновые электроды, которые в стеклянных защитных цилиндрах – приэлектродных камерах, вставлялись на шлифах в сосуды для электролитов. Электромиграционная трубка отделялась от сосудов трековой мембраной с диаметром пор не более 40 нм. Заданная температура электролита поддерживалась измерительно-управляющим электронным блоком, которым непрерывно регулировалась температура в термостате таким образом, чтобы температура электролита в трубке всегда оставалась на заданном уровне в пределах $\pm 0,02$ °C. Для полного исключения влияния продуктов электролиза на процесс электрофореза электролит, обогащенный этими продуктами, непрерывно откачивался из приэлектродных камер перистальтическим насосом, а в приэлектродные пространства подавался свежий электролит. Скорость откачки была не менее $600 \text{ мл} \cdot \text{ч}^{-1}$. Благодаря этому создавался быстрый поток через нижнюю узкую часть приэлектродных камер. Это препятствовало выходу продуктов электролиза из приэлектродных камер и

попаданию их в электромиграционную трубку. Измерение градиента напряжения на рабочем участке трубки проводилось с помощью подключенного к цифровому вольтметру делителя напряжения, сопротивление которого можно было изменять в зависимости от сопротивления электролита вплоть до нескольких ГОм.

Распределение радиоактивных ионов в электромиграционной трубке измерялось сцинтилляционным детектором с кристаллом NaI(Tl) (\varnothing 12 мм, высотой 30 мм, с энергетическим разрешением 10%). Детектор в свинцовой защите устанавливался на тележку, которая в течение опыта двигалась с постоянной скоростью влево и вправо вдоль трубки. Тележка приводилась в движение реверсивным электромотором с червячной передачей.

Чтобы регистрировать только перпендикулярные к плоскости детектора гамма-кванты, двумя подвижными свинцовыми пластинами создавалась коллимирующая щель шириной от 2 до 5 мм.

Информация о распределении активности вдоль трубки накапливалась в многоканальном амплитудном анализаторе, работавшем в мультискелерном режиме. Это позволяло регистрировать гамма-кванты в заданном энергетическом диапазоне при строго определенной экспозиции. Импульсы, зарегистрированные на протяжении каждого шага сканирования, последовательно записывались в ячейках памяти анализатора. Это давало возможность автоматизировать процесс и обработку экспериментальных данных. Можно было непрерывно следить за общим распределением активности, что особенно важно при работе, например, с ионными формами астага, поведение которых часто трудно предсказать.

В.В. Цупко-Ситниковым и др. [10] был изготовлен усовершенствованный вариант описанной выше установки. Перемещение детектора NaI(Tl) производилось при помощи шагового двигателя, что позволяло изменять линейную скорость перемещения детектора в пределах 0–6 мм/с с кратностью 5 мкм/с. Точность позиционирования детектора составляла 0,1 мм. В процессе измерения детектором осуществлялось автоматическое возвратное сканирование трубки электромиграционной ячейки между предварительно заданными пользователем крайними положениями. Расстояние между этими точками разбивалось программным образом на целое число одинаковых отрезков. Работа системы управлялась с помощью персонального компьютера. Программное обеспечение было разработано на базе АЦП многоканального анализатора для приема и обработки поступающей с детектора спектрометрической информации. Можно было одновременно производить измерения активности в 4 независимых энергетических окнах, положение границ которых задавалось при просмотре полного гамма-спектра. Это позволяло исследовать одновременно до четырех гамма-радионуклидов.

Применение электромиграционного метода для физико-химических исследований

Электрофоретическая подвижность ионов зависит от ряда параметров, таких как ионная сила, pH, температура, химический состав электролита.

Исследование изменений значений U_c в зависимости от изменения одного из параметров системы позволяет получить сведения о ряде химических взаимодействий, 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. Основой для количественной обработки полученных данных о значениях U_c служит уравнение материального баланса, описывающее перенос ионных форм под действием электрического поля:

$$U_c = \frac{U_k + \sum U_i \beta_i [A]^i}{1 + \sum \beta_i [A]^i}, \quad (2)$$

где U_c – средняя скорость миграции иона; U_k – подвижность катиона металла; U_i – подвижность ионов i -го комплекса; β_i – константа устойчивости i -го комплекса; $[A]$ – концентрация комплексообразователя.

Если скорости переноса различных ионов данного элемента в электрическом поле намного больше, чем скорости установления равновесия между ними, то во время эксперимента ионы каждого вида будут двигаться независимо друг от друга с разными скоростями. При этом первоначально узкая зона, содержащая все ионные формы, в ходе миграции образует n^{-1} новых зон. Измерив содержание элемента в каждой зоне, можно определить соотношение между равновесными концентрациями отдельных ионных форм. Очевидно, что точность определения этого соотношения зависит от степени разделения отдельных зон, аналитического метода определения концентрации исследуемого элемента в зонах, а также метода обработки и интерпретации полученных результатов. Такое поведение отдельных ионных форм одного и того же элемента довольно редкое явление в водных растворах и наблюдается для некоторых комплексов благородных металлов [11–14].

Другим крайним случаем являются очень лабильные системы. В таких системах исследуемый элемент присутствует в нескольких ионных формах, между которыми существует равновесие, определяющееся соответствующими равновесными константами, концентрациями компонентов, участвующих в химической реакции, и скоростью достижения этого равновесия. Это относится, например, к комплексным соединениям с различным числом лигандов или ионам в разной степени окисления. В этом случае уравнение электромиграции (материального баланса) базируется на отношениях между скоростями переноса отдельных ионных форм и скоростями установления равновесия между ними. Направление и скорость миграции отдельных ионных форм исследуемого элемента в гомогенном электрическом поле определяются знаком, величиной заряда и радиусом комплексного или сольватированного иона и специфическим взаимодействием с растворителем. При этом суммарный перенос элемента определяется перемещением всех образованных им ионных форм, что не смещает динамического равновесия и все ионные формы движутся с некоторой средней скоростью, характеризующей это равновесие.

Шведов и Степанов [15, 16] установили, что уравнение (2) можно использовать для определения констант устойчивости при измерении скоростей миграции ультрамикрочастиц радиоактивных ионов методом зонного электрофореза в среде инертного наполнителя.

За последние 30 лет уравнение материального баланса в различных модифицированных формах нашло широкое применение в физико-химических исследованиях о чем свидетельствуют публикации в химической литературе.

Как правило, изменение измеряемой электрофоретической подвижности U_c является сложной функцией подвижностей отдельных ионных форм, их констант устойчивости и pH среды. Форма кривой электромиграции, построенная в координатах $U_c = f(A)$, отражает смещение динамического равновесия и обычно имеет два горизонтальных участка, характеризующих подвижность чистого катиона и насыщенного комплекса. В редких случаях, когда ступенчатые константы устойчивости K_i различаются последовательно на 3–4 или более порядков, на кривой электромиграции можно выделить несколько горизонтальных участков, свидетельствующих о наличии ионов преимущественно одного вида. В этом случае для каждого участка можно написать отдельное уравнение электромиграции:

$$U_c = \frac{U_{i-1} + K_i U_i [A]}{1 + K_i [A]} \quad (3)$$

Когда ион образует с лигандом больше одного комплекса, расчет констант устойчивости связан со значительными трудностями и принятием некоторых допущений. Главное из них основано на законе Стокса [17], согласно которому сопротивление движению шара в вязкой среде равно $6\pi r \eta$, где r – радиус сферы, а η – вязкость среды. Если считать ион сферой, а растворитель – континуумом, то подвижность иона можно выразить уравнением [18–20]:

$$U = \frac{ez}{6\pi r \eta}, \quad (4)$$

где ez – заряд иона. Закон в первом приближении выполняется для ионов, радиус которых превышает 4–5 Å. Считается, что радиус гидратированных ионов тяжелых металлов превышает этот предел, а замена молекулы воды на лиганд изменяет только заряд иона и не изменяет существенно его радиус. Поскольку вязкости воды и разбавленных растворов электролитов очень близки, то, исходя из уравнения (4), можно записать следующие зависимости:

$$U_i = \text{const} \frac{z_i}{r_i}, \quad \frac{z_i}{z_k} = \frac{U_i}{U_k} \quad (5)$$

Последнее выражение позволяет определить заряд предполагаемого комплекса.

измеряя U_k и U_i , или оценить подвижность i -го комплекса в тех случаях, когда ее практически нельзя измерить. Приблизительный характер подобных оценок связан с упрощениями при выводе самого закона Стокса.

При анализе электромиграционных кривых для расчета констант устойчивости комплексных соединений используют, в основном, два метода – метод наименьших квадратов и метод графической экстраполяции. Первый из них позволяет оценить наиболее вероятные значения констант устойчивости с соответствующими ошибками. Основное требование метода – число экспериментальных определений должно значительно превышать число неизвестных величин. Второй метод позволяет определить константы устойчивости только в тех случаях, когда они различаются не менее, чем на 3–4 порядка, и в растворе, при любой концентрации лиганда, могут находиться ионы не более двух видов. В этом случае после элементарных преобразований уравнение (3) можно представить уравнением прямой линии с тангенсом угла наклона, равным единице [18, 19]:

$$\lg \left(\frac{U_{i-1} - U_c}{U_c - U_i} \right) = \lg K_i + \lg [A] \quad (6)$$

Статистическая ошибка определения констант устойчивости комплексных ионов методом электромиграции складывается из ошибок измерения величин подвижностей ионов и ошибок определения равновесной концентрации лиганда. Обычно коэффициент вариации величин β , найденных электромиграционным методом, равен 17–20 % (0,07–0,08 единиц рК).

Повышение точности и надежности измеряемых величин констант устойчивости необходимо для определения различных корреляционных зависимостей в рядах сходных по свойствам элементов, таких как РЗЭ и актиноиды.

Для сравнительных исследований прочности комплексных соединений достаточны отношения констант устойчивости, а не их абсолютные значения. В этом случае измеряются отношения констант устойчивости комплексов ($\Delta \lg \beta$) исследуемых металлов и элемента, выбранного в качестве внутреннего стандарта. Благодаря исключению многих систематических ошибок, значения относительных констант равновесия получаются более точными. Экспериментально определяемой величиной в таких исследованиях является разность средних скоростей миграции изучаемого металла и элемента – внутреннего стандарта. Отношение констант устойчивости может быть найдено по уравнению

$$\frac{\beta_{Me}}{\beta_{станд}} = \frac{(u_k - u_1) \beta_{станд} [A] - \Delta u_c \beta_{станд} [A] - \Delta u_c - \Delta_k}{\{\Delta u_c + \beta_{станд} [A] \Delta u_c + (u_k - u_1)\} \beta_{станд} [A]} \quad (7)$$

где $\Delta u_c = u_c Me - u_c \text{ станд.}$, $\Delta u_k = u_k Me - u_k \text{ станд.}$, $(u_k - u_l)$ – разность подвижностей катионов и комплексных ионов.

По этой методике изучались сравнительные устойчивости цитратных, оксалатных [21] и фторидных [22] комплексов РЗЭ и актиноидов.

Эти результаты имеют прикладное значение для разработки кинетических методов анализа, таких как, субстехиометрический метод определения малых количеств металлов [23] и дифференциально-кинетический метод анализа смесей металлов [24].

Определение подвижности ионов сводится к точному определению скорости движения активной зоны при постоянных температуре, рН, составе электролита и градиенте напряжения E ($\text{В}\cdot\text{см}^{-1}$):

$$U_c = \frac{\Delta X}{\Delta t} \cdot \frac{1}{E}, \quad (8)$$

где ΔX – расстояние (см), пройденное ионом за время Δt (с). Часто симметричная в начале активная зона размывается в процессе эксперимента, что мешает точному определению точки максимума. Поэтому скорость движения активной зоны в таких случаях определяется по смещению ее центра тяжести. В ходе эксперимента местоположение зоны удается зафиксировать от 8 до 30 раз. В координатах $X = \varphi(t)$, методом наименьших квадратов, через эти точки проводится прямая и оцениваются параметры линейного уравнения:

$$X = \tilde{X}^0 + Wt, \quad (9)$$

где \tilde{X}^0 – постоянная, равная по величине расстоянию от места ввода активности до начала координатной системы; X – расстояние от начала координатной системы до центра тяжести зоны через t (с) после начала миграции; W – скорость движения зоны.

В бесконечно разбавленных электролитах на подвижность ионов влияет только взаимодействие с молекулами растворителя и абсолютные подвижности можно получить экстраполяцией концентрационных подвижностей, полученных при конечной концентрации, на нулевую концентрацию электролита. Так как средние ошибки при определении U_c изменяются от 0,5 до 2,0%, в зависимости от концентрации фонового электролита, и значительно превышают величины ошибок подвижностей, полученных методом измерения электропроводности, то для определения U_0 ограничиваются линейной экстраполяцией уравнения

$$U_c = U_\infty - K\sqrt{C}. \quad (10)$$

Как было показано выше, электромиграция является надежным и наглядным методом определения знака заряда ионов в растворе. Этот метод широко используется для изучения равновесных реакций комплексообразования редкоземельных и актиноидных элементов.

Ниже кратко изложены основные результаты исследований этих элементов в электролитах с наполнителем и в свободных электролитах.

При исследовании ассоциации Pm^{3+} и Am^{3+} в концентрированных растворах перхлората и нитрата кальция при концентрациях от 1 до 8М NO_3^- или ClO_4^- наблюдалась более низкая подвижность ионов в нитратных растворах, что по мнению авторов [25] объясняется образованием внутрисферного комплекса $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]^+$, который является преобладающей формой существования Am и Pm при концентрациях 1М NO_3^- . В этой работе не учитывались возможные изменения структуры воды в концентрированных растворах.

В работах [26–28] был определен состав и измерены константы устойчивости комплексных соединений трехвалентных актиноидов и лантаноидов с комплексодами [29, 30]. Было подтверждено, что увеличение числа образующихся хелатных циклов приводит к скачкообразному повышению стабильности комплексов с полидентатными лигандами, и показана на основе более точных результатов энергетическая неравноценность циклов, а также рассчитана прочность каждого цикла.

Из разности прочностей нормальных и протонированных комплексов следует [29], что протон в протонированных комплексах актиноидов и лантаноидов с ЭДТА, ДЦТА и ДТПА связан с атомами азота. Этот вывод был подтвержден при исследовании кинетики и механизма диссоциации комплексов РЗЭ с комплексодами в водно-органических растворах [31, 32].

Комплексообразование актиния в среде лимонной, щавелевой, этилендиаминтетрауксусной и 1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислот изучалось в работах [33–35].

Комплексообразование U^{6+} с рядом лигандов было изучено в работах [36, 37].

Повышение точности и надежности измеряемых величин констант устойчивости необходимо для определения различных корреляционных зависимостей в рядах сходных по свойствам элементов, таких как РЗЭ и актиноиды. Поэтому изучали сравнительную устойчивость цитратных, оксалатных [21] и фторидных [22] комплексов РЗЭ и актиноидов.

Количественные исследования быстро устанавливающихся равновесий в растворе при комплексообразовании, гидролизе и т. д. основаны на анализе уравнения электромиграции. Зависимость найденных величин $\Delta \lg \beta$ от обратных ионных радиусов показала, что 5f-элементы – Am , Cm , Bk , Cf образуют наиболее прочные комплексы. Элементы с частично заполненными 4f-оболочками занимают промежуточное положение, а элементы, не имеющие электронов на f-оболочках – Y , La , Ac , образуют еще менее устойчивые соединения. Этот факт говорит в пользу предположения об участии f-электронов в образовании ковалентной связи в комплексах трехвалентных актиноидов и РЗЭ.

Сравнительное исследование сульфатных комплексов РЗЭ и актиноидов выявило необычную для РЗЭ последовательность изменения констант устойчивости в зависимости от кристаллохимического радиуса – прочность моносulfатных комплексов от La до Eu остается приблизительно постоянной, а затем падает по направлению к более тяжелым РЗЭ. Это указывает на

внешнесферный характер моносulfатных комплексов РЗЭ и актиноидов.

Метод миграции в неравновесных растворах был использован для изучения кинетики реакций диссоциации и образования комплексов Eu, Tm, Am, Cm с 1,2-диаминциклогексантетрауксусной и этилендиаминтетрауксусной кислотами [35, 38, 39].

Изучалась также кинетика реакций образования комплексов РЗЭ и актиноидов [35, 27].

Свободный электролит

La. Подвижность оксалатных и тартратных комплексов лантана приблизительно одинакова и в три раза ниже подвижности иона La^{3+} [40].

Eu. Исследовались процессы гидролиза и образования фторидных комплексов европия без носителя. Изучено влияние конкуренции процессов образования фторидных комплексов и гидролиза на подвижность европия.

La, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu, Am, Cf. Исследована подвижность ионов в перхлоратных растворах в зависимости от pH, при $298,1^{\circ}K$ и $\mu=0,1$. За исключением Eu и Cf, два различных уровня катионной подвижности при pH=5 и 3 были обнаружены. Интерпретация этого эффекта относится к области структурных изменений растворов и гидратационной сферы мигрирующих катионов [41].

Y, Tb, Am, Cf, La. Для 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислоты рассчитаны константы устойчивости комплексов Y, Tb, Am, Cf [42], а для La рассчитаны концентрационные константы устойчивости и индивидуальные подвижности комплексов со щавелевой и винной кислотами.

Ac. Определена гидролитическая константа β_3 и показано, что в диапазоне pH = 4–10 гидролитической реакции не наблюдается [43]. При pH < 4 наблюдается уменьшение ионной подвижности Ac на 10–15 % по сравнению со средним значением в области pH > 4. Подобный эффект обнаружен для NpO_2^+ [44], Am^{3+} [45] и РЗЭ [46].

Np. Исследованы комплексы $^{239}Np^{5+}$ – оксалаты, тартраты, сульфаты, ацетаты, цитраты: предполагается существование NpO^{3+} , мигрирующего подобно катионам [47, 48]. Рассчитаны константы гидролиза нептуноил-иона и подвижности ионов Np^{5+} , NpO_2^+ , $NpO_2(OH)_2^-$. Обнаружен эффект понижения подвижности Np^{5+} в кислых растворах (pH=1–2,5) по сравнению с нейтральными (pH=5,5–7,5). Эффект объясняется образованием соединения $NpO_2 \cdot 2H_3O^+$ [44].

Np, Am. Для ионов нептуния и америция наблюдался эффект увеличения электромиграционной скорости при уменьшении кислотности электролита в интервале pH=3–5. Подвижность NpO_2^+ и Am^{3+} увеличивается на 50% и 25% соответственно. Максимальное различие в подвижности Am^{3+} -ионов достигается при ионной силе $\mu \geq 0,1$. Подвижность увеличивается как в кислой, так и в нейтральной средах при уменьшении μ , а при $\mu \leq 3 \cdot 10^{-3}$ не изменяется. Разумного объяснения этого эффекта нет. Не наблюдалось ионных продуктов при гидролизе америция при pH $\leq 12,9$ [49].

Am. Подвижность ионов америция уменьшается в ряду pH=5,5–3.

Зависимость этого эффекта от ионной силы, инертных анионов электролита, температуры электролита изучалась в кислых и нейтральных растворах [45]. Возможности применения метода исследовались на оксалатных комплексах $^{241}Am^{3+}$, $^{249}Cf^{3+}$ [50].

Cf. Образование анионных гидролизных продуктов Cf в щелочных растворах не наблюдалось [5].

At. Наиболее показательны исследования этим методом элемента – астата. Астатин мигрирует только к катоду. Скорость миграции зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Это указывает на образование в кислых растворах комплексов $[(H_2O)_xAt]^+$, где $x=1-2$ [52]. В работе [16] показано, что астатин окисляется до $At(O)^+$, т.е. до одновалентного катиона. Показано при исследовании иода, что электромиграционный метод в рассматриваемом варианте позволяет исследовать реакции протолитиза оксоанионов $HO_3 \leftrightarrow IO_3^- + H^+$ [53].

Bi, Yb, La. Определены гидролизные константы и образование комплексов Bi, Yb, La в [54].

V. Гидролитическое поведение следовых количеств V^{4+} и V^{5+} исследовалось этим методом в диапазоне pH=2–12. Полученные константы гидролиза ванадия не противоречат опубликованным данным [55].

Tl. Прямыми измерениями скоростей миграции ионов одновалентного таллия определена его подвижность в разбавленных водных растворах и рассчитаны константы устойчивости нейтральных таллокомплексов [TlI] и [TlBr] [11]. Определена константа устойчивости комплекса [Tl(SO₄)].

Bi. В растворах дикарбоновых кислот: щавелевой, фумаровой и янтарной были определены подвижности радиовисмута, а математическая обработка экспериментальных данных позволила рассчитать средние величины констант устойчивости и подвижности комплексных ионов [56]. Индивидуальная ионная подвижность Bi^{3+} и его оксалатных комплексов показывает линейную зависимость от заряда иона. Зависимость может быть описана уравнением

$$u^o = 1,9(3-2n). \quad (11)$$

где n=0, 1, 2. Из этого следует, что радиус и микровязкость висмутовых агрегатов близка к значению этих ионов в используемых электролитных системах.

Получены данные о зависимости подвижности ионов висмута от pH и рассчитаны константы гидролиза и подвижности ионов висмута в соответствии с равновесными гидролитическими процессами его мономерных соединений. Относительно высокая подвижность однозарядного катиона позволяет сделать предположение о существовании в водных растворах мономерного катиона висмутила BiO^+ . Кроме того, были получены величины подвижности четырех ионов висмутила с зарядами 3^+ , 2^+ , 1^+ , 1^- и четырех констант гидролиза.

Как видно из вышеизложенного, измерение средних подвижностей элементов в электрическом поле позволяет определять константы устойчивости комплексов редкоземельных, актиноидных и других металлов в свободных электролитах при работе с радионуклидами без носителей.

В таблице 1 представлены элементы, исследованные методом электромиграции в свободном электролите.

Таблица 1. Элементы и условия их исследования методом электромиграции в свободном электролите, 298,1 К

Элемент	Изотоп	Ионная сила, μ	Раствор	pH	Лит.
At	$^{210, 211}\text{At}$	0,4	(H)NaClO ₄ -K ₂ Cr ₂ O ₇ (10 ⁻⁴ моль-л)	0,63 ≤ pH ≤ 1,68	52
	$^{210, 211}\text{At}$		0,25 H(Na)ClO ₄ + 5·10 ⁻⁵ моль-л K ₂ Cr ₂ O ₇ или Na ₂ S ₂ O ₈	0,7 ≤ pH ≤ 10,4	57
I	^{131}I	0,25	(H)NaClO ₃ , (H)KNO ₃		53
Tl	$^{201}\text{Tl}^{3+}$	1,5 · 10 ⁻³ - 0,5	H(K)ClO ₄	0,3-6,5	58
	^{201}Tl	0,1	Na ₂ SO ₄ -Na(H)ClO ₄	1 < pH < 13	58
		0,1 ≤ μ ≤ 0,48	Na ₂ SO ₄ -H ₂ SO ₄	2-2,5	58
Np	$^{239}\text{Np}^{5+}$	0,1	HClO ₄ -NaClO ₄ -NaOH	1 < pH < 13	44
Cf	^{249}Cf	0,1	Na(H)ClO ₄ -NaOH	1 < pH < 12,8	51
Pm, Y, Tb, Am, Cf	^{147}Pm , ^{88}Y , ^{160}Tb , ^{241}Am , ^{249}Cf	0,01; 0,035	5,78·10 ⁻²² -1,15·10 ⁻¹⁸ моль-л ДЦТА+ HClO ₄ , NaClO ₄	2,5	42
La	^{140}La		H ₂ C ₂ O ₄ , винная кислота		40
Bi	$^{205, 206}\text{Bi}^{3+}$	0,2; 0,2; 0,2	H ₂ C ₂ O ₄ -Na(H)ClO ₄ (C ₄ H ₄ O ₄) - Na(H)ClO ₄ (C ₄ H ₆ O ₄) - Na(H)ClO ₄		56

Определение подвижности ионов

I	^{131}I		10 ⁻⁴ -0,1 моль-л NaOH 2 · 10 ⁻² моль-л N ₂ H ₅ OH		53
Tb	$^{140}\text{Tb}^{3+}$		10 ⁻³ -2,5 · 10 ⁻² моль-л HClO ₄		59, 60, 61
Yb	^{169}Yb		Na ₂ (C ₄ H ₄ O ₆)		62

Комплексообразование

La	$^{140}\text{La}^{3+}$	0,01; 0,01	K(H)NO ₃ -K ₂ C ₂ O ₄ K(H)ClO ₄ -K ₂ C ₄ H ₄ O ₆		40
Np	$^{239}\text{Np}^{5+}$	0,05 ; 0,1; 0,1; 0,1; 0,3	Na ₂ C ₂ O ₄ -NaClO ₄ Na ₂ (C ₄ H ₄ O ₆)-NaClO ₄ Na ₂ SO ₄ -NaClO ₄		48
Np	$^{239}\text{Np}^{5+}$	0,3; 0,1	Na(H)ClO ₄ Na ₂ (C ₆ H ₇ O ₇)	6,7-8,9; 7,2-8,4	47

Am	^{241}Am	0,01; 0,05; 0,1; 0,1	Na ₂ C ₂ O ₄ - Na(H)ClO ₄ Na(H)ClO ₄ -Na ₂ SO ₄	5,5 2,8 ; 5,5	63
----	-------------------	----------------------------	---	------------------	----

Гидролиз

V	^{48}V	0,1	NaNO ₃ -HNO ₃ -NaOH	2 ≤ pH ≤ 12	64
Ac	^{225}Ac	0,1	NaClO ₄ -HClO ₄ -NaOH	1 ≤ pH ≤ 12	43
Np	^{239}Np	0,1	HClO ₄ -NaClO ₄ -NaOH	1 ≤ pH ≤ 13	44
Np	^{239}Np , (NpO ²⁺)	0,1	HClO ₄ - NaClO ₄ -NaOH		49
Am	$^{241}\text{Am}^{3+}$	0,1	HClO ₄ - NaClO ₄ - NaOH		49
Am	$^{241}\text{Am}^{3+}$	0,01	(ClO ₄)	5,5-12,9	45
Bi	$^{205, 206}\text{Bi}$	0,25; 0,25; 0,2	Na(H)ClO ₄ Na(H)ClO ₄ - NaOH Na(H)ClO ₄ - H ₂ C ₂ O ₄		54
Eu	^{153}Eu	0,1	Na(H)ClO ₄		65
Yb La	^{169}Yb , ^{140}La	0,1; 0,01; 0,01	K(H)NO ₃ -KOH K(H)NO ₃ -K(H) ₂ C ₂ O ₄	2-3, 5-6, 2-3,5	54
Yb La	^{169}Yb , ^{140}La	0,1; 0,01	NaClO ₄ -Na ₂ SO ₄ Na(H)ClO ₄ -Na(H) ₂ C ₄ H ₄ O ₆		

Заключение

Сравнение результатов, полученных при помощи электромиграции в свободном электролите, с данными, полученными методами полярографии, ионного обмена и электромиграции на инертном носителе, показывает хорошее совпадение полученных значений констант устойчивости.

В целом экспериментальный материал в области исследования электромиграции элементов расширил и во многом изменил существующие представления о состоянии элементов в различных условиях и средах.

В настоящее время появилась возможность создания установки для исследования электромиграции в свободных электролитах с использованием последних достижений в области электроники и применением вычислительной техники, как для управления экспериментом, так и для оперативной обработки экспериментальных данных.

Получены новые экзотические радиоизотопы для применения при изучении различных объектов окружающей среды (почвы, воды, биологические объекты и растения) [66-69]. Поэтому предполагается исследовать формы состояния комплексов актиноидов и трансфермиевых элементов вместе с их более легкими химическими аналогами.

Особый интерес, на наш взгляд, представляет проведение комплексных исследований форм состояния U, Np, Pu, Am в растворах, а также ультрамалых концентраций циркония, гафния, ниобия, тантала, молибдена и вольфрама.

Литература

1. Методы измерения в электрохимии. т. 2, М.: Мир, 1977.
2. Шведов В.П., Ничуговский Г.Ф. – ЖФХ, 1965, т. 39, с. 1030.
3. Венес Р., Glos J. – J. Radioanal. Nucl. Chem., 1979, v. 52, № 1, p. 43.
4. Драйер И., Драйер Р., Халкин В.А. – ОИЯИ, Р6-11548, Дубна, 1978.
5. Драйер И., Драйер Р., Халкин В.А. – ОИЯИ, Р6-11721, Дубна, 1978.
6. Drayer I., Drayer R., Chalkin V.A., Milanov M. – Radiochem. Radioanal. Letters. 1979, v. 40, № 30, p. 145.
7. Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981.
8. Миланов М. и др. – Радиохимия, 1987, вып. 5, с. 650-655.
9. Milanov M. et al. – J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 1984, v.82, №1, p. 101.
10. В.В. Цупко-Ситников и др. – ОИЯИ, Р12-95-527, Дубна, 1995.
11. Корчемная Е.К. – Успехи аналитической химии, М.: Наука, 1974.
12. Lederer M. – J. Chromatog., 1958, v. 1, p. 279.
13. Ледерер М. – ЖНХ, 1958, т. 5, с. 1799.
14. Березюк В.Г., Евтюхова О.Б., Пушкарев В.В. – Радиохимия, 1975, т. 17, с. 455.
15. Шведов В.П., Степанов А.В. – Радиохимия, 1959, т. 1, с. 162.
16. Шведов В.П., Степанов А.В. – Радиохимия, 1959, т. 1, с. 668.
17. Робинсон Р., Стокс Р. – Растворы электролитов, М.: ИЛ., 1963.
18. Степанов А.В., Корчемная Е.К. – Электромиграционный метод в неорганическом анализе, М.: Химия, 1979.
19. Электромиграционный метод в физико-химических исследованиях. Под ред. проф. В.П. Шведова, М.: Атомиздат, 1971.
20. Макарова Т.П., Степанов А.В. – Электромиграционный метод в радиохимии, Радиохимия, 1977, т. 19, № 2, с. 125.
21. Степанов А.В. – ЖНХ, 1971, т.16, № 11, с. 2981.
22. Макарова Т.П., Степанов А.В., Шестаков Б.И. – ЖНХ, 1973, т.18, № 6, с. 1485.
23. Stary J., Ruzicka J. – Talanta, 1961, v. 8, № 11, p. 775.
24. Марк Г., Рехниц Г. – Кинетика в аналитической химии, М.: Мир, 1972.
25. Шалинец А.Б., Степанов А.В. – Радиохимия, 1971, т.13, №4, с. 562.
26. Макарова Т.П., Степанов А.В., Шестаков Б.И. – ЖНХ, 1973, т.18, № 6, с. 1485.
27. Stary J., Ruzicka J. – Talanta, 1961, v. 8, № 11, p. 775.
28. Марк Г., Рехниц Г. – Кинетика в аналитической химии, М.: Мир, 1972.
29. Шалинец А.В. – Радиохимия, 1972, т.14, № 1, с. 10, 29, 33.
30. Шалинец А.В. – Радиохимия, 1972, т.14, № 2, с. 275, 269.
31. Леваков Б.И., Шалинец А.В. – Радиохимия, 1971, т.13, № 2, с. 295.
32. Степанов А.В., Макарова Т.П. – ЖНХ, 1974, т.19, № 9, с. 2448.
33. Макарова Т.П. и др. – Радиохимия, 1972, т.14, № 6, с. 822.
34. Макарова Т.П. и др. – Радиохимия, 1972, т. 14, № 4, с. 538.
35. Макарова Т.П. и др. – В сб.: Комплексообразование и экстракция актиноидов и лантаноидов, Л.: Наука, 1974, с. 55, 60.
36. Carpentier J. M. – Bull. Soc. Chim. France, 1969, v.11, p. 3851.
37. Степанов А.В., Макарова Т.П. и др. – Радиохимия, 1969, т.11, № 3, с. 290.
38. Степанов А.В. – ЖФХ, 1974, 48, 4, с. 876.
39. Степанов А.В. – ЖФХ, 1975, т. 49, № 7, с. 1741.
40. Rosch F. et al. – J. Radioan. Nucl. Chem., Articles, 1987, v. 111, № 2, pp. 319-327.
41. Rosch F. et al. – Abstracts. International Conference. Actinides-89. Tashkent, USSR, September 24-29, 1989, М.: Nauka, 1989, p. 274.
42. Горски Б., Зен Зин Пхар – Isotopenpraxis, 1988, v. 24, № 1, pp.27-30.
43. Kulikov E.V., Novgorodov A.F., Schumann D. – J. Radioanal. Chem., Letters, 1992, v.164, № 2, pp.103-108.
44. Миланов М. и др. – ОИЯИ, Р6-81-410, Дубна, 1981.
45. Rosch F. et al. – J. Radioan. Nucl. Chem., Articles, 1989, v. 134, № 1, pp. 109-128.
46. Rosch F. et al. – Radiochimica Acta, 1990, v. 51, pp. 101.
47. Rosch F. et al. – Radiochimica Acta, 1990, v. 49, pp. 29-34.
48. Rosch F. et al. – Radiochimica Acta, 1989, v. 48, pp. 205-211.
49. Rosch F. et al. – Abstracts. International Conference. Actinides-89. Tashkent, USSR, September 24-29, 1989, М.: Nauka, 1989, pp. 275-276.
50. Rosch F. et al. – Abstracts. International Conference. Actinides-89. Tashkent, USSR, September 24-29, 1989, М.: Nauka, 1989, p. 263.
51. Rosch F. et al. – Radiochimica Acta, 1989, v. 47, pp. 187-189.
52. Milanov M. et al. – J. Radioan. Nucl. Chem., Articles, 1984, v. 83, № 2, pp. 291-299.
53. Rosch F. et al. – J. Chromatog., 1988, v. 457, pp. 362-365.
54. Rosch F. et al. – Z. Chem. 1987, v. 27, № 10, pp. 358-366.
55. Schumann et al. – J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 1991, v. 155, № 6, pp.410-425.
56. Rosch F. et al. – Talanta, 1987, v. 34, № 3 pp. 375-380.
57. Tran Kim Nung et al. – Radiochimica Acta, 1989, v. 47, pp. 105-108.
58. Rosch F. et al. – Isotopenpraxis 1988, v.24, № 10, pp.383-386; 386-388.
59. Миланов М. и др. – Радиохимия, 1982, № 4, с. 520-524.
60. Миланов М. и др. – ОИЯИ, Р6-83-209, Дубна, 1983.
61. Миланов М. и др. – ОИЯИ, Р6-81-410, Дубна, 1981.
62. Rosch F. et al. – J. Chromatog., 1987, v. 396, pp. 43-50.
63. Rosch F. et al. – J. Radioan. Nucl. Chem., Articles, 1990, v. 140, № 1, pp. 159-169.
64. Schumann et al. – J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 1991, v.155, № 6, pp.410-425.
65. Schumann D., Novgorodov A.F., Khalkin V.A. – ОИЯИ, Е12-91-28, Дубна, 1991.
66. Dmitriev S.N., Zaitseva N.G., Starodub G.Ya. et al. – Scientific Report 1995-1996, FLNR, JINR, Dubna, 1997, p.336.
67. Dmitriev S.N., Zaitseva N.G., Maslov O.D. et al. – Nucl. Instr. Meth. Phys. Research, 1997, А397, pp. 125-130.
68. Dmitriev S.N., Maslov O.D., Sabelnikov A.V., Belov A.G. – Scientific Report 1995-1996, FLNR, JINR, Dubna, 1997, p.337.
69. Дмитриев С.Н., Оганесян Ю.Ц., Стародуб Г.Я. и др. – Тезисы докладов. Вторая Российская конференция по радиохимии. Димитровград, 27-31 октября 1997 г., Д.: ГНЦ РФ НИИАР, 1997, с.270.

Рукопись поступила в издательский отдел
4 марта 1999 года.