

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



4/ix - 1978
P6 - 11548

A-722

И.Драйер, Р.Драйер, В.А.Халкин

3759/2 - 78

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ АСТАТА

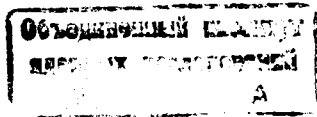
1978

P6 - 11548

И.Драйер, Р.Драйер, В.А.Халкин

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ АСТАТА

Направлено в Radioanal. and Radiochem. Let.



Драйер И., Драйер Р., Халкин В.А.

P6 - 11548

Электрофоретическое изучение неорганических форм астата

Получены экспериментальные данные о скоростях миграции At^- , AtO_3^- и AtO_4^- и аналогичных соединений йода в 0,04 М KNO_3 при их электрофорезе в стеклянной трубке без удерживающего электролит материала. В этих условиях в отличие от случая электрофореза на бумаге наблюдалось увеличение скоростей миграции анионов в следующем порядке: $\text{X}^- > \text{XO}_4^- > \text{XO}_3^-$ ($\text{X} = \text{J}, \text{At}$). Обнаружена анионная форма астата, скорость миграции которой выше, чем у AtO_4^- , и ниже, чем у At^- .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Dreyer I., Dreyer R., Khalkin V.A.

P6 - 11548

High Voltage Electrophoretic Investigation of Astatine Inorganic Forms

Experimental data on migration velocities of At^- , AtO_3^- and AtO_4^- and analogous iodine compounds in 0,04 M KNO_3 at their electrophoresis in a glass without electrolyte supporting material tube is obtained. Under these conditions, in contrast to the paper electrophoresis case, the increase in migration velocities for anions is observed: $\text{X}^- > \text{XO}_4^- > \text{XO}_3^-$ ($\text{X} = \text{J}, \text{At}$). The anion form of astatine is discovered whose migration velocity is higher than that of AtO_4^- and lower, than the velocity of At^- .

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research.

Dubna 1978

ВВЕДЕНИЕ

Известные величины подвижности анионов JO_3^- /55 Ом⁻¹ г-экв⁻¹ см²/ и JO_4^- /41 Ом⁻¹ г-экв⁻¹ см²/1/ позволяли ожидать более высоких, чем у йодата, скоростей движения периодата при электрофорезе на бумаге в разбавленных водных растворах. Однако на практике наблюдалась обратная картина: мигрировал только JO_3^- , а JO_4^- оставался на месте старта /2-4/. Совершенно аналогичные свойства были обнаружены у AtO_3^- и AtO_4^- /5-7/. По нашим представлениям, наиболее вероятная причина такого поведения анионов семивалентных йода и астата заключается в их адсорбции на волокнах бумаги. Для проверки этого предположения были поставлены опыты по электрофорезу анионов йода и астата в заполненных раствором электролита стеклянных трубках без удерживающего раствор материала. Экспериментальные результаты приведены в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Астат получали в ядерных реакциях глубокого расщепления тория протонами с энергией 660 МэВ. Облученный металл сжигали в токе воздуха при 1200°C. Выделившийся астат очищался в газотермохроматографической колонке /8/ и сорбировался на серебряной фольге при 150±50°C. С поверхности серебра астат отгонялся при 500°C и поглощался в 0,2 мл трижды дистиллированной воды. В этом растворе астат был в нейтраль-

ном зарядовом состоянии (At^0): не мигрировал при электрофорезе на бумаге и в отличие от перастата не превращался в астат при подкислении препарата ^{7/}. Радиохимическая чистота астата оценивалась по спектрам γ -излучения, снятым с помощью Ge(Li)-детектора. Все линии спектрограмм соответствовали α , γ -излучению $^{209}At / T_{1/2} = 5,5 \text{ часа/}$ и $^{210}At / T_{1/2} = 8,3 \text{ часа/}$. Йод-131 был приобретен через контору "Изотоп". Дополнительную очистку препарата не производили, поскольку загрязнение йода другими радиоэлементами обнаружено не было.

Подробное описание методики получения препаратов At^- , AtO_3^- и AtO_4^- и аналогичных соединений свободного от носителя ^{131}J дано в наших предыдущих работах ^{4,7/}.

Прибор для электрофореза соединений йода и астата в разбавленных растворах электролитов без удерживающих раствор материалов схематически показан на рис.1. Миграция ионов изучалась в 0,04M KNO_3 при $25 \pm 0,1^\circ C$ и градиенте напряжения $30,5 \pm 0,5 \text{ В/см}$. Растворы радионуклидов /30-50 мкл/ тонкой капиллярной пипеткой вводили через одну из вертикальных трубок /рис.1/ в миграционную трубку диаметром 4 мм. Движение активной зоны вдоль трубки регистрировалось двумя сцинтилляционными счетчиками, кристаллы которых были закрыты свинцовыми коллиматорами с диаметрами отверстий 5 мм. Расстояния между центрами отверстий - 100 мм. Измерение активности обоими счетчиками производили через каждые полминуты в течение 30 с. Скорость миграции ионов определялась по времени прохождения максимумом активной зоны расстояния длиной 10 см между центрами кристаллов первого и второго счетчиков. Как показали многочисленные модельные эксперименты с ^{110}Ag , ^{131}J и ^{82}Br , погрешность при определении этого времени не превышала $\pm 15 \text{ с}$. Изменяя полярность приложенного к миграционной трубке напряжения, с одним и тем же препаратом радиоэлемента проводили три-четыре определения. При этом размытие активной зоны еще существенно не сказывалось на сходимости результатов. Для всех анионов,

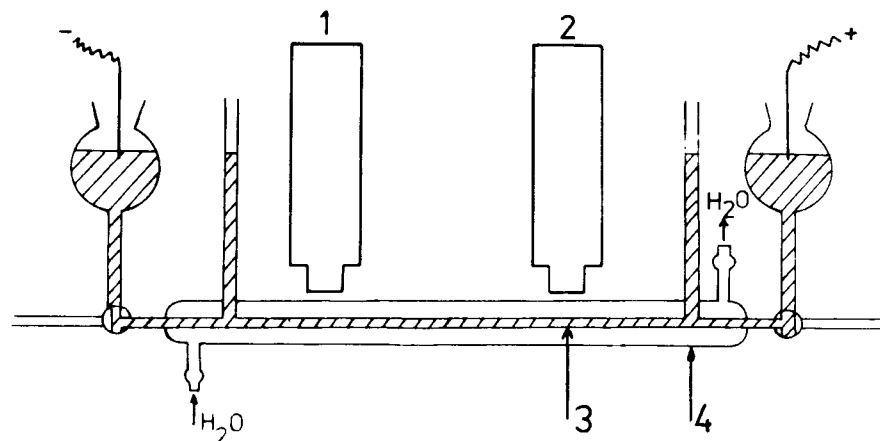


Рис. 1. Схема прибора для электрофореза. 1 и 2 - сцинтилляционные счетчики, 3 - трубка для электромиграции, 4 - термостатирующий кожух.

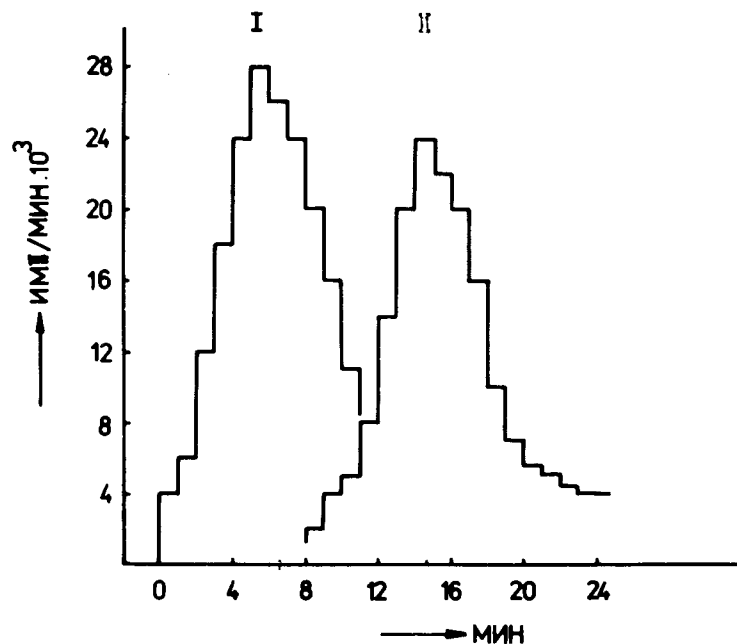


Рис. 2. Электрофорез астата в 0,04M KNO_3 . Расстояние между счетчиками I-II - 10 см, напряжение - 1000 В /30,5 В/см/, температура - $25^\circ C$.

приведенных в *таблице*, скорость миграции определялась не менее десяти раз, относительные стандартные отклонения результатов отдельных определений от средней величины были не более 4%.

На *рис. 2* в качестве примера приведены графики нарастания активности, которая регистрировалась сцинтилляционными счетчиками в одном из опытов с астатидом.

Таблица

Скорость миграции анионов галогенов. Электролит: 0,04 М KNO₃, pH = 6, напряжение: 30,5 В/см, температура: 25° С

Анион	W (см с ⁻¹)	V (см ² с ⁻¹ В ⁻¹)
Br ⁻	2,5 · 10 ⁻²	8,1 · 10 ⁻⁴
I ⁻	2,45 · 10 ⁻²	8,0 · 10 ⁻⁴
At ⁻	1,85 · 10 ⁻²	6,1 · 10 ⁻⁴
JO ₃ ⁻	1,2 · 10 ⁻²	4,0 · 10 ⁻⁴
JO ₄ ⁻	1,5 · 10 ⁻²	4,9 · 10 ⁻⁴
AtO ₃ ⁻	7,0 · 10 ⁻³	2,3 · 10 ⁻⁴
AtO ₄ ⁻	1,05 · 10 ⁻²	3,4 · 10 ⁻⁴

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В *таблице* приведены полученные в наших экспериментальных условиях скорости миграции анионов галогенов. Как мы и ожидали, в электролите без бумаги, действительно, наблюдалась миграция AtO₄⁻ и JO₄⁻ с более высокими скоростями, чем у астатата и йодата соответственно. Аналогия в относительных скоростях миграции для пары JO₃⁻ - JO₄⁻ и двух астатсодержащих анионов, которые мы рассматривали как AtO₃⁻ и AtO₄⁻,

является еще одним экспериментальным фактом, подтверждающим правильность сделанной ранее идентификации ионов высокоокисленных форм астата и их существование в водных растворах. Форма астата, которая была идентифицирована как At^o, не мигрировала в электрическом поле в заполненной электролитом трубке. Разница в поведении At^o и AtO₄⁻ в этих условиях позволяет в случае необходимости проводить их четкое разделение, что нельзя сделать методами электрофореза и хроматографии на бумаге.

При работе со "старыми" препаратами At^o через 10-12 часов после их приготовления практически во всех опытах мы наблюдали анионную форму астата, скорость миграции которой была 1,4 · 10⁻² см · с⁻¹. Ее относительные количества были невелики и в различных препаратах менялись от 2 до 10%. Эта форма, очевидно, появляется в результате окисления At^o продуктами радиолиза воды альфа-частицами астата. Возможно в принципе образование двух анионов: AtO₂⁻ и AtO⁻. Однако последний следует исключить из рассмотрения, так как гипоастатит в наших растворах с pH = 6 ± 1 должен быть в форме недиссоциированной гипоастатитовой кислоты - более слабой, чем HOI, для которой K_{дис} ≈ 2 · 10⁻¹¹ 1/9. Поэтому кажется более вероятным, что наблюдавшийся анион - астатит. Для того, чтобы сделать однозначное заключение о формуле аниона, имеющих экспериментальных данных явно недостаточно.

ЛИТЕРАТУРА

1. HANDBOOK OF ELECTROCHEMICAL CONSTANTS. Compiled by Roger Parson. Butterworths Sci. Publ., London, 1959.
2. Lederer M. *Analyt. Chim. Acta*, 1957, 17, p.606.
3. Chukla S.K., Bucher M., Adloff J.P. *J. Chromatogr.*, 1963, 10, p.93.
4. Драйер И. и др. ОИЯИ, 12-11055, Дубна, 1977.

5. Nagy G.A., Khalkin V.A., Norseev Yu. V. *Mag. Kemiai Foly*, 1967, 73, p.191.
6. Халкин В.А. и др. ДАН СССР, 1970, 195, с.623.
7. Драйер И. и др. ОИЯИ, 6-11056, Дубна, 1977.
8. Вахтель В.М. и др. ОИЯИ, P12-8896, Дубна, 1975.
9. Yuan Tsan Chia. AEC Report-831, 1958.

**Рукопись поступила в издательский отдел
5 мая 1978 года.**