



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

4871 / 2-81

28/9-81

P6-81-410

М.Миланов, В.Доберенц, Р.Драйер,
М.Ноак, В.А.Халкин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПОДВИЖНОСТЕЙ ИОНОВ РАДИОНУКЛИДОВ
В СВОБОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Направлено в журнал "Радиохимия"

1981

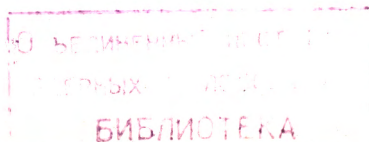
ВВЕДЕНИЕ

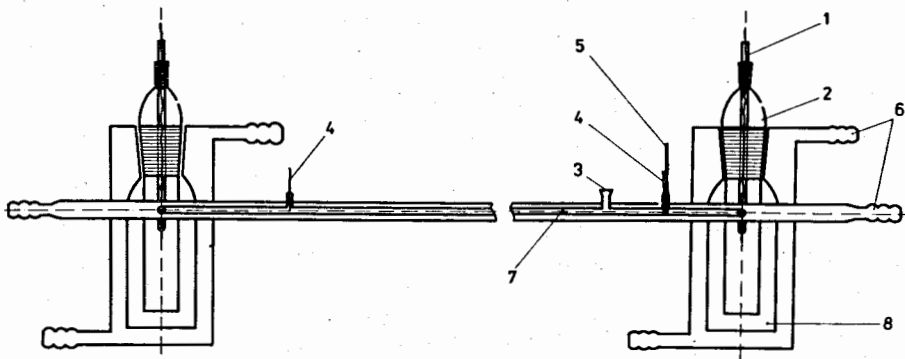
При исследовании химических свойств ультрамикрочастиц элементов в растворах электролитов интересная и ценная информация, зачастую недоступная для других методов, может быть получена при измерениях электрофоретических подвижностей ионов, меченных радиоактивными нуклидами^{/1-11/}. Для этих целей наиболее часто используется хорошо отработанная методика зонного электрофореза на пористых носителях растворов^{/3/}. При такой постановке эксперимента ионы мигрируют по капиллярам, изотропно пронизывающим носитель, который оказывает большое влияние на их движение. Очевидно, что методика не пригодна для работы с ионами, имеющими тенденцию к адсорбции на развитых поверхностях. Именно поэтому ее не удалось применить к очень интересным объектам исследования - ионам окисленных состояний астата. Но нам представлялось возможным определение их подвижностей в свободных от носителей растворах электролитов. Предварительные эксперименты^{/12/} действительно показали, что при горизонтальном зонном электрофорезе ионов астата в свободных растворах можно получить воспроизводимые результаты.

Это дало нам основание для разработки нового, более совершенного, варианта методики измерения скоростей электромиграции ионов в свободных растворах. Настоящая работа посвящена описанию схемы установки и обсуждению некоторых деталей эксперимента и результатов измерений подвижностей ионов иода и тербия, на примере которых проверялась воспроизводимость методики.

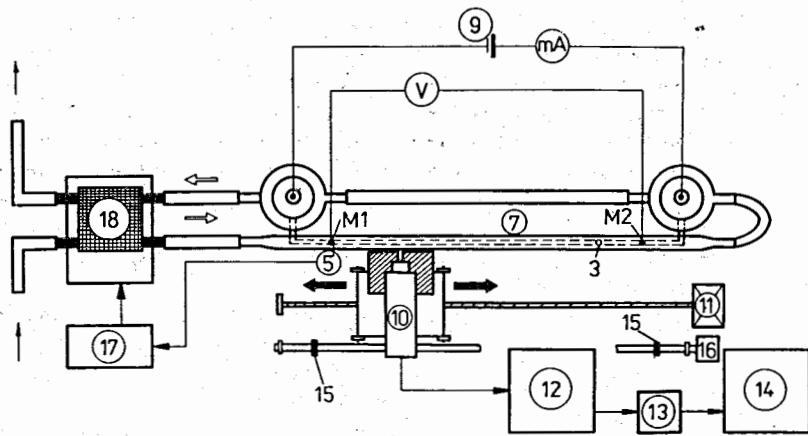
ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ ЯЧЕЙКА

Изготовленная из стекла измерительная ячейка для определения электрофоретической подвижности ионов показана на рис. 1а. Ионы мигрировали в горизонтальной трубке /7/ длиной до 500 мм и диаметром 4 мм. Трубка имела три вертикальных открытых патрубков. Один из них /3/ служил для ввода раствора исследуемого элемента, два других - для измерения градиента напряжения /4/ и ввода датчика температурного контроля /5/. Высокое напряжение, до 1000 В, подавалось на платиновые электроды /1/, которые в стеклянных защитных цилиндрах /2/ вставлялись на шлифах в сосуды для электролитов /8/. Трубка /7/ и сосуды /8/ имели





a



б

Рис. 1. Установка для электрофореза в свободных растворах: а - стеклянная ячейка; б - аппаратная блок-схема. 1 - платиновые электроды; 2 - пришлифованные цилиндры; 3 - место ввода активности; 4 - электроды для измерения напряжения; 5 - термодатчик; 6 - термостатирующий кожух; 7 - электромиграционная трубка; 8 - сосуды для электролита; 9 - источник высокого напряжения; 10 - детектор излучения; 11 - реверсивный двигатель; 12 - многоканальный анализатор ICA-70; 13 - интерфейс КИ 028; 14 - ЭВМ ЕС-1010; 15 - подвижные ограничители; 16 - переключатель направления движения; 17 - блок управления температурой в термостате; 18 - термостат.

стеклянный термостатирующий кожух. Источником высокого напряжения служил стабилизатор ТУР 200/01 (Statron, DDR). Градиент напряжения в миграционной трубке измеряли высокоомным цифровым вольтметром V 530 (Mera-Tronik, PNR).

ДЕТЕКТОР ИЗЛУЧЕНИЯ

Распределение радиоактивных ионов в электромиграционной трубке измеряли сцинтилляционным детектором с кристаллом NaI(Tl) $\varnothing 12$ мм, $h = 30$ мм, энергетическое разрешение 10%. Закрытый свинцовой защитой детектор был установлен на тележке //10/ - на рис. 1б/, которая в течение опыта двигалась с постоянной скоростью /0,117 см/с/ влево и вправо вдоль трубки. Тележку приводил в движение реверсивный электромотор с червячной передачей.

Чтобы регистрировать практически только перпендикулярные к плоскости сцинтиллятора γ -кванты, двумя подвижными свинцовыми пластинами создавалась коллимирующая щель шириной от 3 до 5 мм. Толщина свинца была 10 мм. Этого достаточно для поглощения мягкого γ -излучения 70-150 кэВ, эффективно регистрирующегося детекторами с кристаллами NaI малого объема. Увеличение толщины коллиматора не приводило к уменьшению /относительно измеряемого эффекта/ фона от комптоновского излучения и жестких γ -квантов. Отношение эффект/фон, в лучшем случае, оставалось постоянным. Резко повысить его удалось лишь после включения в схему детектирования 4096-канального амплитудного анализатора ICA-70 (KFKI, Budapest, Hungary), работавшего в мульти-скеллерном режиме. Анализатор позволил регистрировать γ -кванты в заданном энергетическом диапазоне при строго определенной экспозиции. Импульсы, зарегистрированные на протяжении каждого шага сканирования, последовательно записывались в ячейках памяти анализатора. Накопленная информация обрабатывалась на ЭВМ ЕС-1010, с которой анализатор был связан интерфейсом КИ 028¹⁵. Блок-схема установки показана на рис. 1б.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТА

Проведение измерений скоростей миграции ионов в стандартных температурных условиях - обязательное требование для получения воспроизводимых величин подвижностей. Изменение температуры на 1°C приводит к относительным погрешностям ~2%. Их источником, в частности, может быть более высокая, чем в термостате, температура в электромиграционной трубке, из-за выделения джоулева тепла. Измерения температуры в трубке с помощью кремниевого диода показали, что только при очень малых тепло-

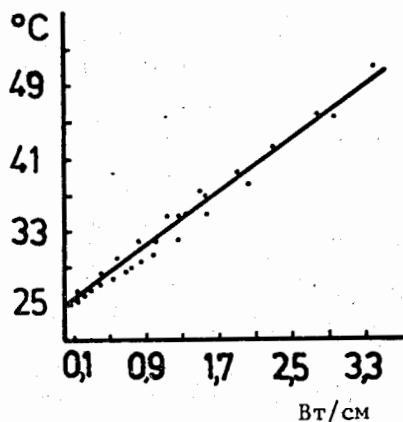


Рис.2. Зависимость температуры электролита в миграционной трубке от удельного тепловыделения при постоянной температуре термостатирующей воды $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

выделениях $/W \leq 0,015 \text{ Вт/см}/$ она была равна температуре термостатирующей воды. С повышением W температура резко возрастала /рис.2/.

Для стабилизации температуры введенный в трубку термодатчик вместе с термостатом подключали к измерительно-управляющему блоку, который непрерывно регулировал

температуру термостата таким образом, чтобы температура электролита в трубке всегда оставалась постоянной в пределах $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

ПРОВЕРКА ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ МЕТОДИКИ

Разработанная нами методика определения подвижностей ионов горизонтальным зонным электрофорезом в свободных растворах была тщательно проверена на примере иодида-аниона, для которого абсолютная подвижность при бесконечном разбавлении при 25°C $U_0 = 7,97 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{с}^{-1} \text{ В}^{-1} / 13,14/$ определена с относительным стандартным отклонением менее $0,1\% / 16/$. Радиоактивный изотоп иода $^{131}\text{I}^-$ легко доступен в состоянии, свободном от носителя, и имеет в спектре гамма-кванты с энергией $80 \text{ кэВ} / 2,45\% / 17/$, удобные для регистрации детектирующим устройством. Для определения величин подвижностей ионов в свободных растворах требуются только измерения скоростей миграции ионов (V) при известных температурах, концентрации и химическом составе электролита и при заданном градиенте напряжения (ΔE): $U = V/\Delta E$.

Исследования с ультрамикрочемическими $^{131}\text{I}^-$ проводились при 25°C в $1 \cdot 10^{-4} \text{ М} - 0,1 \text{ М NaOH}$; $2 \cdot 10^{-2} \text{ М N}_2\text{H}_5\text{OH}$. При работе с препаратами иода в макроколичествах использовали раствор $1 \cdot 10^{-4} \text{ М CsI} (^{131}\text{I}^-)$, миграцию проводили в $1 \cdot 10^{-4} \text{ М} - 0,1 \text{ М NaOH} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ М CsI}$; $2 \cdot 10^{-2} \text{ М N}_2\text{H}_5\text{OH}$. Для создания активной зоны в электромиграционную трубку вводили около 10 мкл раствора, содержащего радиоид. Скорости миграции активной зоны измеряли на участке трубки, ограниченном радиоактивными метками M_1 и M_2 /рис.16/. Метка M_1 принималась за начало координатной системы и по отношению к ней определялось смещение цент-

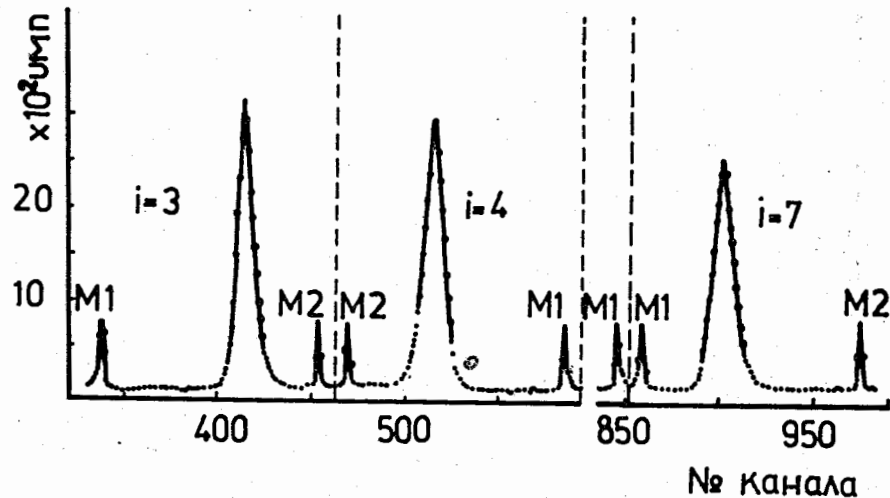


Рис.3. Фрагмент записи в памяти анализатора зависимости интенсивности от номера канала. Зона, содержащая $^{131}\text{I}^-$, движется от M_2 к M_1 .

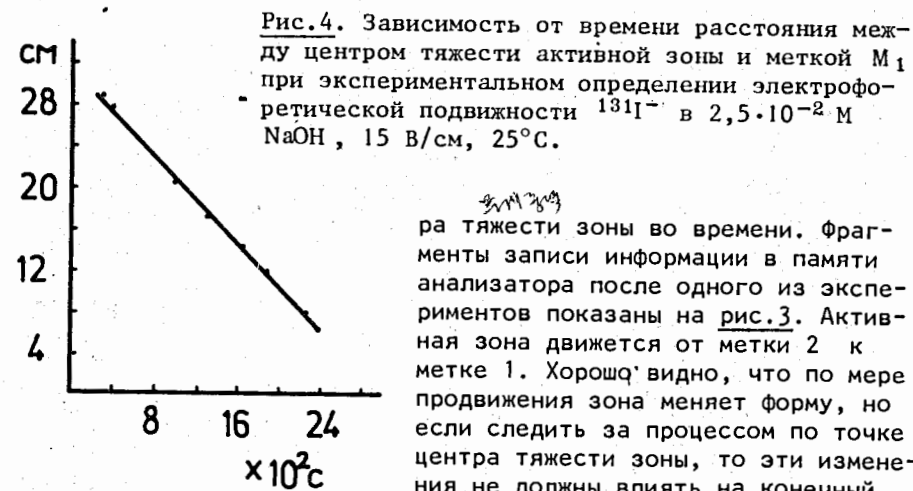


Рис.4. Зависимость от времени расстояния между центром тяжести активной зоны и меткой M_1 при экспериментальном определении электрофоретической подвижности $^{131}\text{I}^-$ в $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ М NaOH}$, 15 В/см , 25°C .

ра тяжести зоны во времени. Фрагменты записи информации в памяти анализатора после одного из экспериментов показаны на рис.3. Активная зона движется от метки 2 к метке 1. Хорошо видно, что по мере продвижения зона меняет форму, но если следить за процессом по точке центра тяжести зоны, то эти изменения не должны влиять на конечный результат.

Поскольку скорость движения сканирующего детектора (v) на участке $M_1 - M_2 - M_1$ строго постоянна, то при продолжительности измерения t , соответствующей одному каналу, расстояние (S_i) между точкой центра тяжести зоны и M_1 будет $S_i = (K_{ii} - K_{M_1i}) v t$, где K_{ii} и K_{M_1i} - номера каналов, на которые приходится

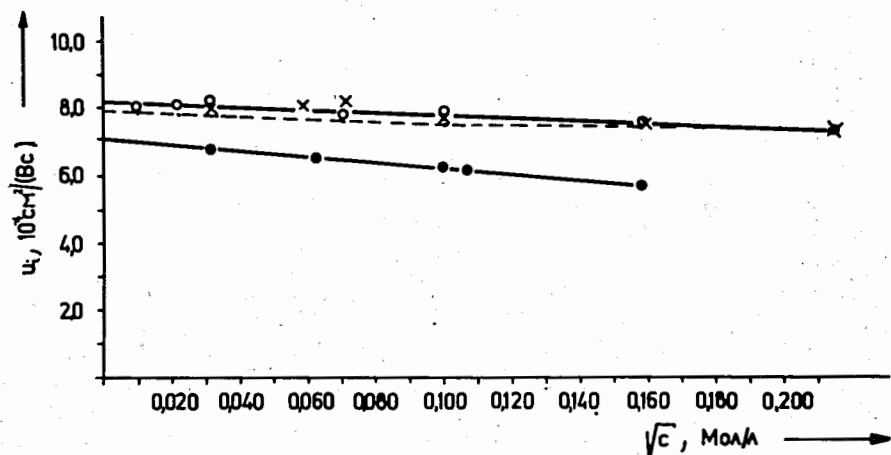


Рис. 5. Подвижности $^{131}\text{I}^-$ в NaOH и $^{160}\text{Tb}^{3+}$ в HClO_4 в зависимости от концентраций растворов при 25°C .
 —○— $^{131}\text{I}^-$ без носителя; —x— $\text{CsI}(^{131}\text{I}^-) 1 \cdot 10^{-4}$ M; —●— $^{160}\text{Tb}^{3+}$.
 - - - - - данные работы /14/;

центры тяжести активных зон исследуемого иона и M_1 при i -той серии сканирования. Время после начала эксперимента, при котором было сделано определение местоположения центра тяжести зоны, $t_i = K_{\text{ци}} \tau$. Электрофоретические скорости ионов рассчитывали исходя из наклона прямых, проведенных через экспериментальные точки в координатах $S_i = \phi(t_i)$ /рис. 4/. Относительное стандартное отклонение определений составляло $\pm 2\%$.

Определенные нами с помощью $^{131}\text{I}^-$ величины концентрационных подвижностей иодида были очень близки к известным данным /13, 14/ /рис. 5/. Они росли по мере разбавления электролита и при экстраполяции к бесконечному разбавлению давали величину $U_0 = 7,15 \pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1} / 25^\circ\text{C} /$.

Такие же эксперименты, как с иодидом, но по несколько сокращенной программе, были выполнены с катионом лантаноида Tb^{3+} . Использовался изотоп ^{160}Tb , имеющий удобный, с точки зрения регистрации, спектр γ -излучения: $21\% E_\gamma = 87 \text{ кэВ} / 17 /$. Измерение скоростей миграции $^{160}\text{Tb}^{3+}$ проводили в растворах HClO_4 с концентрацией от $1 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ M. Для тербия в справочной литературе нам не удалось найти величины подвижности или эквивалентной ионной электропроводности. Если исходить из закономерности изменения подвижностей ионов других лантаноидов в зависимости от их кристаллографических ионных радиусов, то для

Tb^{3+} величина U_0 должна быть $6,82 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1} / 25^\circ\text{C} /$. Согласно нашим измерениям /рис. 5/ $U_0 = 7,0 \pm 0,15 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определенные зонным электрофорезом в свободных растворах электролитов средние величины предельных подвижностей $^{131}\text{I}^-$ и $^{160}\text{Tb}^{3+}$ практически совпали с принятыми за эталонные. Для иодида полученная нами величина U_0 была примерно на 2% выше стандартной. Если систематическая погрешность связана с определением падения напряжения или температуры в миграционной трубке, то ее, в принципе, можно было бы устранить за счет улучшения техники эксперимента. Но существует и другой вероятный источник завышенных результатов, исключить который невозможно: влияние природы бинарного электролита на скорость миграции третьего иона. В частности, в растворах сильных кислот возрастает подвижность катионов, а в растворах сильных щелочей — анионов /18/.

Однако даже при условии, что разработанная методика не свободна от систематических погрешностей и дает результаты с относительными стандартными отклонениями около 2%, она соответствует тем задачам, для решения которых предназначалась: изучению свойств ультрамикрочастиц элементов в растворах электролитов. Ее ценным качеством является применимость для исследования объектов, адсорбирующихся на развитых поверхностях, с которыми нельзя работать методами зонного электрофореза с носителями. Сказанное выше прежде всего относится к астату.

Предварительные эксперименты с ионами астата в различных окислительных состояниях подтвердили наши предположения о том, что новый вариант методики горизонтального зонного электрофореза в свободных растворах позволяет получать интересные сведения о химии этого трудного для изучения галогена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электромиграционный метод в физико-химических и радиохимических исследованиях /под ред. В.П.Шведова/. Атомиздат, М., 1971.
2. Макарова Т.П., Степанов А.В. "Радиохимия", 1977, 19, с.125.
3. Степанов А.В., Корчемная Е.К. Электромиграционный метод в неорганическом анализе. "Химия", М., 1979.
4. Waldman-Meger H. Chromatog. Rev., 1963, v.5, p.1.
5. Сухотина Г.Г., Сухотин А.М. Ж.физ.химии, 1961, 35, с.41.
6. Шведов В.П., Ничуговский Г.Ф. Ж.физ.химии, 1965, 39, с.1033.

7. Benes P., Glos J. J. Radioanal. Chem., 1979, 52, p.43.
8. Schulze W., Hornig M., Marx G. Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 1967, 53, p.106.
9. Ficher L., Hessler K. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 1964, 63, p.184.
10. Noll B., Seifert S., Munze R. S-144, ZfK - Rossendorf-Bereich, 1975, p.3.
11. Inselt E., Lengyel S. Acta Chim. Hung., 1963, 35, p.407.
12. Драйер И., Драйер Р., Халкин В.А. ОИЯИ, Р6-11548, Дубна, 1978.
13. Handbook of Electrochemical Constants (Comp. by R. Parsons). Butterworths Sc. Publ., L., 1959.
14. Добош Д. Электрохимические константы. "Мир", М., 1980.
15. Антюхов В.А. и др. ОИЯИ, 10-80-650, Дубна, 1980.
16. Методы измерения в электрохимии, т.2 /под ред. Э.Егера и А.Залкинда/. "Мир", М., 1977, с.83.
17. Erdtmann G., Soyka W. Die γ -Linien der Radionuklide, B1 KFA Jul-1003 AC, Jülich, 1974.
18. Филькенгаген Г. Электролиты. "ОНТИ - Химтеорет", Л., 1935, с.288-290.

Рукопись поступила в издательский отдел
17 июня 1981 года.