

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P6-86-549

**М.Миланов, Чан Ким Хунг, Д.Шонинский, Ф.Рёш,
В.А.Халкин**

ЯЧЕЙКА

**ДЛЯ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО ЗОННОГО
ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ИОНОВ
В РАСТВОРАХ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
БЕЗ ИНЕРТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

Направлено в журнал "Радиохимия"

1986

Определение электрофоретической подвижности ионов в водных растворах в гомогенном электрическом поле – один из наиболее эффективных методов исследования физико-химических свойств ультрамикроколичеств элементов. В экспериментах с радионуклидами практически во всех применявшихся вариантах электромиграционных методик растворами фоновых электролитов пропитывали пористые наполнители или мелкодисперсные порошки, которые служили для устранения конвективных потоков жидкости, размывающих зону исследуемых элементов. Вопросы, связанные с использованием этих методик в радиохимии при определении окислительных состояний ионов, констант комплексообразования, исследовании кинетики реакций и для решения препаративных задач, детально рассмотрены в обзорных работах /1-3/. В них, в частности, отмечается, что, наряду со многими положительными свойствами, электрофорезу на инертных наполнителях присущ ряд недостатков. К ним, прежде всего, относятся: возникновение электроосмотических потоков жидкости, адсорбция мигрирующих ионов на развитой поверхности наполнителя, нестойкость так называемого фактора торможения для различных ионов, что связано как с извилистым путем иона между частицами наполнителя, так и с влиянием процессов, происходящих в двойном электрическом слое на границе раздела твердое тело – раствор. Эти недостатки в ряде случаев осложняют получение достоверных экспериментальных данных или делают невозможной их правильную интерпретацию.

Следовательно, при постановке количественных экспериментов по исследованию состояний ионов в водных растворах желательно, а иногда и необходимо проводить прямые измерения скоростей миграции ионов в растворах, свободных от инертных наполнителей. Ранее нами был разработан вариант метода горизонтального ионного электрофореза в свободных электролитах, который в сочетании с аппаратурной схемой стабилизации и контроля температуры и высокого напряжения, радиометрическими измерениями в процессе сканирования электромиграционной трубки и методикой обработки экспериментальных данных позволял хорошо воспроизводить подвижности ионов в бессольевых растворах кислот ($pH \approx 3$) и щелочей ($pH \approx 10$) /4,5/. Но при попытках провести измерение в растворах с постоянной ионной силой ($0,1 \leq \mu \leq 0,5$) и переменными величинами pH уже при $pH \approx 2$ и $pH \approx 12$ через 10-15 минут после начала измерений нарушались исходные параметры процесса – кислотность и равномерность

падения потенциала по пути движения ионов – за счет накопления в растворе продуктов электролиза. Об этом свидетельствовала нарастающая сила тока, протекающего через электролит, при постоянном напряжении на электродах. Очевидно, что измерение скоростей миграции ионов в таких условиях связано с большими погрешностями. Для стабилизации условий измерений в конструкцию электромиграционной ячейки для низковольтного электрофореза ($\Delta E \leq 20 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$) нами были внесены изменения, описанию которых, а также некоторых деталей методики, посвящено настоящее сообщение.

Для изготовления ячейки новой конструкции, схема которой дана на рис. 1, в основном использовались стекло и плексиглас. В стекло впаяны платиновые электроды (1). Они вставлены на шлифах в стеклянные электродные кожухи (5); из стекла изготовлена электромиграционная трубка (3) с патрубками (13, 14, 15) для ввода активного раствора электродов для измерения падения потенциала и термодатчика системы термостатирования раствора электролита. Трубка заключена в стеклянный кожух для охлаждающей воды (12); по стеклянным спиральям вода подается для охлаждения растворов в электродные камеры (2), выточенные из блочного плексигласа. Из этого же материала изготовлены переходные камеры (4) и фланцы (17) для подсоединения электромиграционной трубки к электродным камерам. Места соединений уплотнялись кольцами из силиконовой резины.

Чтобы исключить попадание продуктов электролиза воды в электромиграционную трубку, мы пошли по пути организации непрерывного обновления растворов электролитов в электродных камерах. Раствор подавался через трубку (7) и отсасывался из приэлектродных кожухов (5) непосредственно от платиновых электродов (1) через трубку (9). Объемная скорость подачи раствора в электродные камеры всегда была немного выше, чем скорость отсоса из электродных кожухов. Для поддержания заданного уровня служила отсасывающая трубка (6).

Экспериментально было найдено, что в электродных камерах pH солевых растворов с ионной силой $\mu \leq 1,0$ оставались постоянными при градиенте напряжения $\Delta E \leq 20 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, если линейная скорость потока на входе в электродные кожухи была не ниже 25 см/мин. Чтобы обеспечить такую линейную скорость и одновременно ограничить расход раствора электролита, электродные кожухи заканчивались трубками диаметром 3–4 мм и длиной 20–30 мм. Расход электролита в наших экспериментах был 300–400 мл в час. Как правило, после корректировки этот электролит может использоваться повторно. Для прокачки растворов одновременно через обе электродные камеры мы использовали многопозиционный перистальтический насос типа DP-2 производства ГДР (VEB MLW Labortechnik,

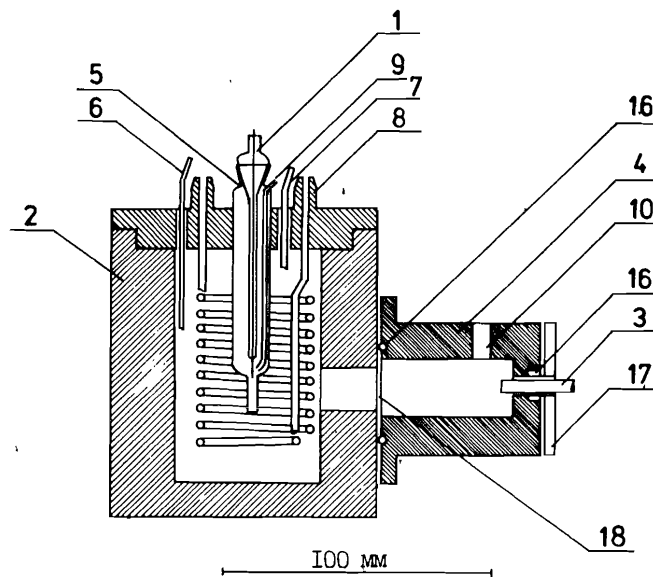
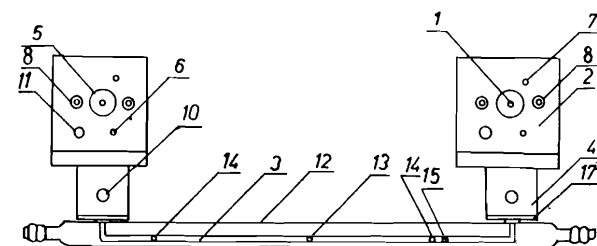
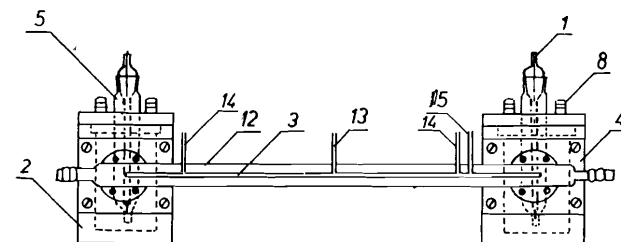


Рис. 1. Схема электромиграционной ячейки для горизонтального зонного низковольтного электрофореза ультрамикроколичеств элементов в растворах фоновых электролитов без инертных наполнителей. Пояснения в тексте.

Ilmenau). Поскольку насос отбирал и подавал периодически небольшие количества раствора с высокой частотой, то в электродных камерах возникали пульсации, которые распространялись по всему объему раствора, заполняющему электрофоретическую ячейку. Они искажали форму зоны радиоэлементов, двигающихся по трубке и отрицательно сказывались на воспроизводимости результатов. Следовательно, чтобы изолировать электромиграционную трубку от влияния пульсаций, необходимо было подсоединить ее к электродным камерам через гидродинамические сопротивления, которые, очевидно, должны иметь минимальные размеры по пути движения ионов, чтобы исключить в них выделение джоулева тепла, быть легко промываемы для ионов и изготовлены из непроводящего, химически инертного материала. Всеми этими свойствами обладают ядерные ультрафильтры, изготовленные из облученных тяжелыми ионами полиэтилентерефталатных (лавсановых) пленок ^{6,7/}. Экспериментальная проверка показала, что нашим требованиям удовлетворяли изотропные ядерные фильтры толщиной 10,5 мкм, со средним диаметром пор 30 нм (+15%) $2,5 \cdot 10^9$ пор·см⁻², с производительностью по дистиллированной воде около 0,7 мл·см⁻²·час⁻¹ при $P = 0,05$ МПа.

Гидродинамические сопротивления из ядерных ультрафильтров (18) площадью около 3 см² устанавливались между переходными (4) и электродными камерами (2), стыки уплотнялись кольцами из силиконовой резины (18). Ультрафильтры эффективно гасили пульсации и препятствовали возникновению в электромиграционной трубке конвективных потоков жидкости.

В щелочных растворах ($pH \geq 12$) гидродинамическое сопротивление лавсановых ультрафильтров быстро понижалось из-за увеличения диаметра пор за счет растворения их стенок. Но при столь высоких концентрациях щелочи, как показывает опыт, заметных изменений pH за время экспериментов не происходило, и измерения можно было проводить без прокачки растворов через электродные камеры.

Электромиграционная ячейка, собранная из плексигласовых и стеклянных деталей удобней в эксплуатации, чем цельностеклянная ^{II/}. В ней легко заменить любую деталь, в том числе наиболее хрупкую и сложную в изготовлении - электромиграционную трубку в термостатирующем кожухе. Новая конструкция ячейки не потребовала изменения ранее применявшейся аппаратурной схемы ^{4,5/} организации эксперимента. Было только существенно улучшено термостатирование раствора в электромиграционной трубке, благодаря использованию специального электронного блока ^{8/}, который непрерывно контролировал температуру раствора и автоматически регулировал температуру воды в термостате таким образом, чтобы раствор электролита имел строго заданную температуру ($\pm 0,05^\circ C$).

Датчиком температуры раствора служил кремниевый диод, введенный в трубку через патрубок (15).

Электромиграционная ячейка подготавливалась к работе следующим образом. Сначала она несколько раз промывалась водой и раствором фонового электролита. Вода и раствор заливались в электродные и промежуточные камеры и отсасывались из них через отверстия (10) и (11) и через патрубки электромиграционной трубки. Чистую ячейку заполняли раствором фонового электролита, включали перистальтический насос, систему термостатирования и радиометр. После достижения раствором заданной температуры через патрубки (13 или 14) микрошприцем вводили в электромиграционную трубку раствор радионуклида и затем включали высокое напряжение. Чтобы получить небольшие линейные размеры зон исследуемого элемента, объем введенного раствора не должен превышать 5 мкл, обычно вводили 1-2 мкл, что, в свою очередь, требовало высокой удельной объемной активности (~ 1 ГБк/мл) растворов исследуемых радиоэлементов. Эти растворы по отношению к фоновому электролиту имели равную или несколько меньшую ионную силу, отличающуюся не более чем на 1-2 единицы величины pH.

Таким образом, два принципиальных дополнения, внесенных нами в конструкцию электромиграционной ячейки - непрерывное удаление продуктов электролиза и гидродинамические сопротивления - обеспечили стабильные экспериментальные условия при горизонтальном электрофорезе ионов в свободном растворе фонового электролита. Эти конструктивные особенности в сочетании с организацией эксперимента позволили получать в свободных от наполнителей растворах фоновых электролитов относительно узкие подвижные зоны элементов и воспроизводимые результаты прямых измерений скоростей миграции ионов.

Вышеописанное хорошо иллюстрируется результатами одного из опытов с катионом NpO_2^+ (рис. 2,3,4). Прежде всего, следует отметить, что через 3-4 минуты после старта в движущейся активной зоне достигалось равновесное распределение непутонола, которое сохранялось независимо от пройденного зоной расстояния. Это подтверждается постоянством взаимосвязанных величин: концентрационного максимума и кажущейся (аппаратурной) полуширины активной зоны. Поэтому можно сделать заключение о том, что в трубке нет размывающих зону конвективных потоков жидкости.

Развернутая экспериментальная проверка установки с электромиграционной ячейкой новой конструкции была проведена при исследовании свойств гидроксокомплексов висмута ^{9/} а также оксалатных и тартратных комплексов висмута и иттербия ^{10/}, ранее неоднократно исследовавшихся другими методами. Эксперименты были поставлены с препа-

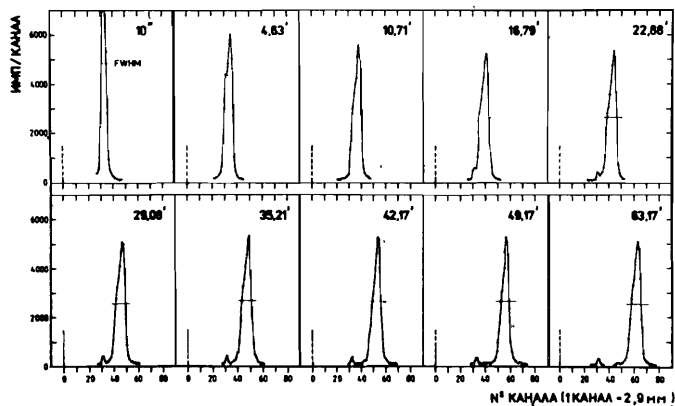


Рис. 2. Зависимость формы зоны NpO_2^+ от продолжительности электромиграции нептуния в растворе $0,095$ моль/л HNO_3 - $0,005$ моль/л NaNO_2 ; $298,1$ К; 10 В/см.

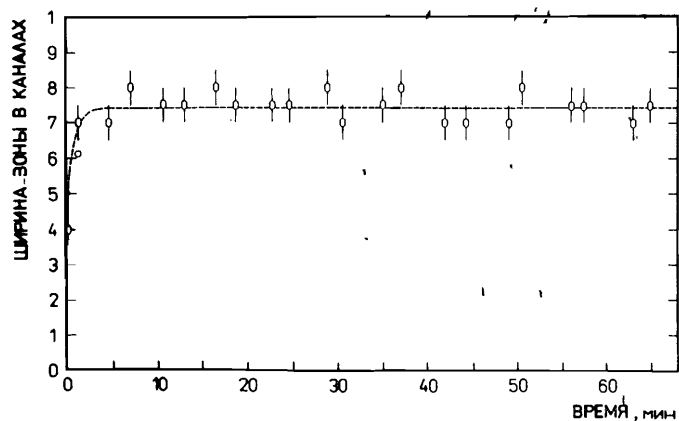


Рис. 3. Зависимость ширины зоны NpO_2^+ на уровне $1/2$ ее максимальной активности от продолжительности электромиграции нептуния в растворе $0,095$ моль/л HNO_3 - $0,005$ моль/л NaNO_2 ; $298,1$ К; 10 В/см.

ратами свободных от носителей радионуклидов висмута-205 и -206, и иттербия-169 высокой удельной активности. Полученные величины констант гидролиза висмута и устойчивости комплексов иттербия и висмута были

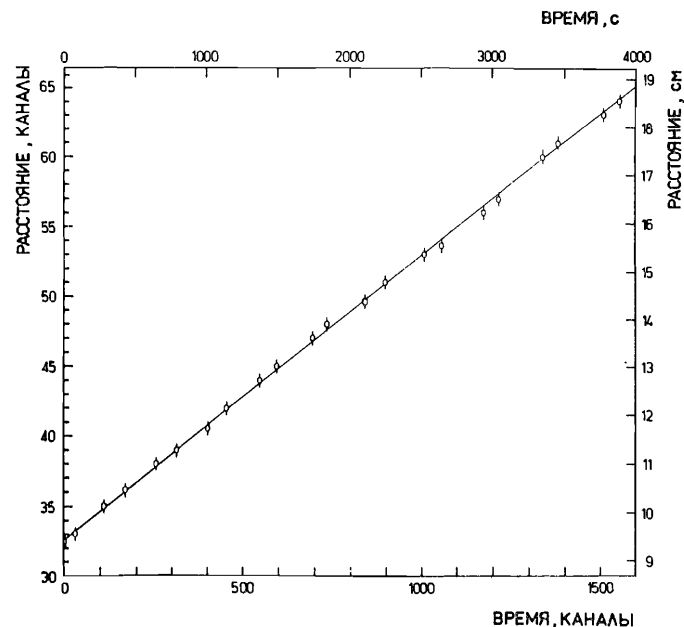


Рис. 4. Зависимость расстояния, пройденного максимумом зоны NpO_2^+ , от продолжительности электромиграции нептуния в растворе $0,095$ моль/л HNO_3 - $0,005$ моль/л NaNO_2 ; $298,1$ К; 10 В/см. Подвижность NpO_2^+ в условиях эксперимента $+2,33(3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$.

одного порядка с имеющимися в литературе данными. Следовательно, можно сделать заключение о том, что рассмотренная выше ячейка позволяет проводить прямые измерения скоростей электромиграции элементов в свободных от наполнителей растворах фоновых электролитов при горизонтальном зонном низковольтном электрофорезе. Эти возможности открывают интересные перспективы для решения ряда сложных количественных задач при исследовании физико-химических свойств ультрамикроколичеств элементов. Например, получать данные, необходимые для расчета величин индивидуальных подвижностей комплексных ионов, образующихся в изучаемой равновесной системе, что невозможно другими методами.

Авторы благодарят доктора технических наук В.И.Кузнецова за полезные консультации при выборе типа ядерных ультрафильтров, В.И.Соболева и А.Т.Маркова за изготовление деталей установки.

Литература

1. Электромиграционный метод в физико-химических и радиохимических исследованиях. Под. ред. В.П.Шведова, М., Атомиздат, 1971.
2. Макарова Т.П., Степанов А.В., "Радиохимия", 1977, т.19, с.125-146.
3. Степанов А.В., Корчемная Е.К. Электромиграционный метод в неорганическом анализе. М., "Химия", 1979.
4. Milanov M., Doberezn W., Marinov A., Khalkin V.A. J.Radical. Nucl.Chemistry, Articles, 1984, v. 82, p. 101-102.
5. Миланов М., Маринов А. и др. ОИЯИ, 6-83-209, Дубна, 1983.
6. Флеров Г.Н., Барашенков В.С. Успехи физических наук, 1974, т.114, с.351-373.
7. Апель П.Ю., Кузнецов В.И., Житарук Н.Н., Орелович О.Л. Коллоидный журнал, 1985, т.47, с.3-8.
8. Василев Д., Саламатин А.В. ОИЯИ, P10-85-189, Дубна, 1985.
9. Milanov M. et al. JINR, B12-86-44, Dubna, 1986.
10. Рёш Ф., Чан Ким Хунг, Миланов М., Халкин В.А. ОИЯИ, P12-86-272, Дубна, 1986.
11. Миланов М., Доберенц В., Драйер Р., Ноак М., Халкин В.А. Радиохимия 1982, т.24, с.520-524.

Рукопись поступила в издательский отдел
8 августа 1986 года.

Миланов М. и др.

P6-86-549

Ячейка для горизонтального зонного электрофореза ионов в растворах фоновых электролитов без инертных носителей

Ячейка для горизонтального зонного низковольтного электрофореза ионов предназначена для прямых измерений скоростей электромиграции элементов в свободных от наполнителей растворах фоновых электролитов. Стабильность химического состава раствора и устранение конвективных потоков жидкости в электромиграционной трубке достигается путем непрерывного удаления продуктов электролиза и использования гидродинамических сопротивлений.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Milanov M. et al.

P6-86-549

Apparatus for Horizontal Zone Ion Electrophoresis in Inert Electrolyte Solutions Free of Supporting Materials

Apparatus for horizontal low-voltage electrophoresis is intended for immediate measurements of electromigration mobilities in electrolytes free of stabilizing materials. Permanence of chemical composition and elimination of convections in electromigration tube is achieved by continuous removal of electrolysis products and by application of hydrodynamic resistances.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986