

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

Р6-2000-77

Г.Д.Бончев, А.Н.Приемышев, Г.А.Божиков,
Д.В.Философов, П.И.Иванов, О.Д.Маслов,
М.В.Миланов*, С.Н.Дмитриев

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЙ
УЛЬТРАМИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ
РАДИОНУКЛИДОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА
ГОРИЗОНТАЛЬНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА
В СВОБОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ
Ионы In(III) в водных растворах

Направлено в журнал «Радиохимия»

*ИЯИЯЭ БАН, София

2000

Введение

Химия индия, особенно поведение его простых и комплексных ионов в микроконцентрациях, представляет большой интерес в связи с применением изотопа ^{111}In в радиотерапевтической медицине [1]. Одним из основных методов изучения поведения микроконцентраций радиоактивных элементов в водных растворах является метод горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите [2].

В настоящей работе приводятся результаты определения ряда физико-химических характеристик ионов In(III) в водных растворах с использованием изотопа ^{111}In . На установке “Миграция” (ЛЯР ОИЯИ) [3] исследовали электрофоретическую подвижность ионов индия, коэффициент диффузии, процессы комплексообразования с ДТПА, а также электрофоретическую подвижность и ее температурный коэффициент для комплексов In с ДТПА и ЭДТА в изотонических растворах. Для индия данные величины либо отсутствуют в литературе, либо представлены только их теоретические оценки.

Экспериментальная часть

В работе использовали изотоп ^{111}In ($T_{1/2} = 2,83$ дн., E_{γ} : 171 кэВ (90,3%), 245 кэВ (94,0%)) с высокой удельной активностью. ^{111}In получали облучением мишени из природного серебра α -частицами энергией 30 МэВ на ускорителе У-200 (ЛЯР). После химической обработки мишени с последующей ионообменной хроматографической очисткой был получен препарат $^{111}\text{In}(\text{NO}_3)_3$ [4]. В каждом эксперименте в электромиграционную ячейку (рис. 1) вводили 200–800 кБк (порядка $1 \cdot 10^{11}$ атомов) ^{111}In в 5–10 мкл исследуемого раствора. При этом средний объем образовавшейся зоны был приблизительно 150 мкл, что соответствует концентрации индия порядка $7 \cdot 10^{14}$ атомов $\cdot \text{л}^{-1}$ ($1 \cdot 10^{-9}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$).

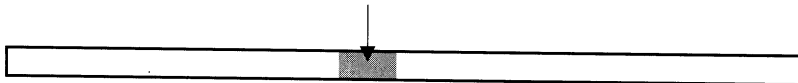


Рис. 1. Схема электромиграционной ячейки. Длина трубки - 300 мм, \varnothing 3 мм

Температуру рабочего раствора поддерживали постоянной с точностью $0,05^{\circ}\text{C}$, pH определяли с помощью цифрового pH-метра с точностью $0,05$ pH. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду. Ионную силу задавали добавлением необходимого количества HNO_3 и KNO_3 (чда) с точностью 1%. Для каждого измерения использовали свежий электролит. Растворы заливали в электромиграционную ячейку, термостатировали до заданной температуры и вводили исходный раствор индия. На электроды подавали постоянное высокое напряжение, создающее в электромиграционной трубке поле с линейным градиентом напряжения. В процессе эксперимента сцинтилляционным детектором NaI(Tl) непрерывно сканировали положение активной зоны. Основными наблюдаемыми величинами были форма, ширина, направление и скорость движения активной зоны.

Для определения pH и ионной силы при приготовлении растворов в присутствии комплексонов была разработана программа расчета “Equilibrium”.

Результаты и их обсуждение

Электрофоретическая подвижность и подвижность при бесконечном разведении гидратированного иона $\text{In}(\text{III})$. Была проведена серия измерений подвижности ионов индия в растворах с различной ионной силой при сохранении других параметров (рН, температура, градиент электрического поля) постоянными. Экспериментальные результаты определения подвижности ^{111}In представлены на рис. 2.

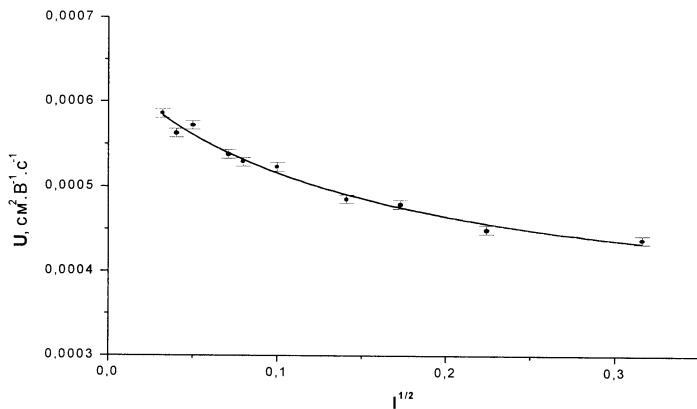


Рис. 2. Зависимость электрофоретической подвижности $U_{\text{In}(\text{III})}$ от ионной силы раствора. Раствор – $\text{HNO}_3/\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$; рН = $3,00 \pm 0,05$; ионная сила – $0,001-0,1$; температура – $(25,00 \pm 0,05)^\circ\text{C}$; градиент электрического поля – $10 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$

Зависимость $U = U(I)$ имеет вид [5]:

$$U(I) = U_0 - (B_1 U_0 + B_2) \frac{\sqrt{I}}{1 + B_3 \sqrt{I}}, \quad (1)$$

где $U(I)$ – подвижность при ионной силе I ;
 U_0 – подвижность при бесконечном разведении;
 B_1, B_2, B_3 – независимые параметры.

После аналитической экстраполяции зависимости (1) при $I \rightarrow 0$ (I – ионная сила) была определена величина электрофоретической подвижности при бесконечном разведении для гидратированного иона In^{3+} $U_0 = (6,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Для сравнения $U_0(\text{Al}^{3+}) = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $U_0(\text{Ln}^{3+}) \approx (6,6-7,0) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [10, 11]. Эти данные согласуются с нашим результатом. Экспериментальные данные, как видно из рис.2, хорошо описываются предельным законом Онзагера (1).

Коэффициент диффузии. Уравнение диффузии первоначально гомогенной цилиндрической зоны, содержащей m_0 граммов исходного вещества в электролите описывается кривой гауссовского типа и имеет вид [6]:

$$c(x, t) = \frac{m_0}{2\sqrt{Dt\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (2)$$

где $c(x, t)$ – концентрация вещества, моль·л⁻¹;
 t – время, прошедшее от начала диффузии, с;
 x – координата по оси цилиндрической трубки, см;
 D – коэффициент диффузии, см²·с⁻¹.
 $\sigma^2 = 2Dt$ – дисперсия распределения.

Ширина наблюдаемой зоны увеличивается со временем. Сканируя зону распределения изотопа через большой промежуток времени и определяя стандартное отклонение σ (полуширина зоны на высоте $1/\sqrt{e}$ от максимума), можно вычислить коэффициент диффузии по уравнению

$$D = \frac{\sigma_2^2 - \sigma_1^2}{2(t_2 - t_1)}, \quad (3)$$

где t_1 и t_2 – относительное время определения максимума концентрации ¹¹¹In, с;
 σ_1^2 и σ_2^2 – дисперсии, соответствующие t_1 и t_2 , см.

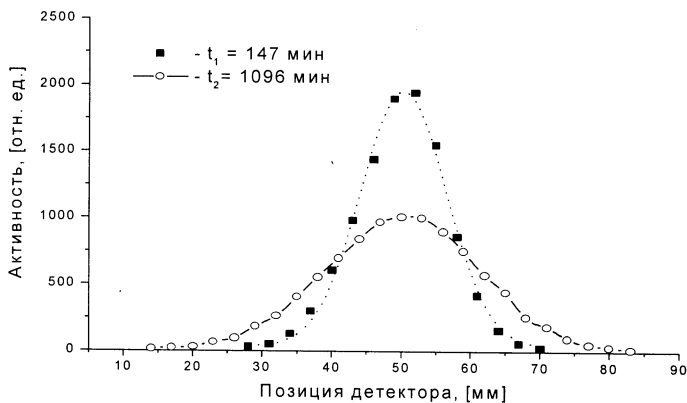


Рис. 3. Изменение формы зоны распределения ¹¹¹In со временем

Из результатов изменения формы зоны распределения ¹¹¹In со временем определили коэффициент диффузии гидратированного In(III) в фоновом электролите HNO₃ (при pH = 1,40±0,05; T = (25,00±0,05)⁰C; I = 0,04) равным $(7,4\pm0,3)\cdot 10^{-6}$ см²·с⁻¹. Для сравнения можно привести коэффициенты диффузии для некоторых ионов в аналогичных условиях: Ag⁺ - $15,9\cdot 10^{-6}$ см²·с⁻¹; Zn²⁺ - $6,6\cdot 10^{-6}$ см²·с⁻¹ [5]. Это говорит о том, что стоксовский радиус гидратированного иона In(III) близок радиусу иона Zn(II).

Комплексообразование In(III) с ДТПА. При наличии комплексообразователя в растворе исследуемый катион может входить в состав комплексных ионов. Все формы индия находятся в равновесии между собой. В случае быстрой кинетики наблюдается

движение единственной зоны со скоростью, определяемой основным уравнением электромиграции [7]:

$$\bar{U} = \frac{U_M + U_{ML}[L]\beta}{1 + [L]\beta}, \quad (4)$$

- где \bar{U} – скорость движения зоны, см·с⁻¹;
 U_M – скорость движения свободного иона In(III), см·с⁻¹;
 U_{ML} – скорость движения комплекса [InДТПА]²⁻, см·с⁻¹;
 $[L]$ – равновесная концентрация лиганда ДТПА⁵⁻, моль·л⁻¹;
 β – полная константа устойчивости комплекса [InДТПА]²⁻.

[L] зависит от pH раствора. При изучении комплексообразования в растворе ионную силу поддерживали постоянной путем подбора известных количеств HNO₃ и KNO₃. Результаты представлены графически на рис. 4.

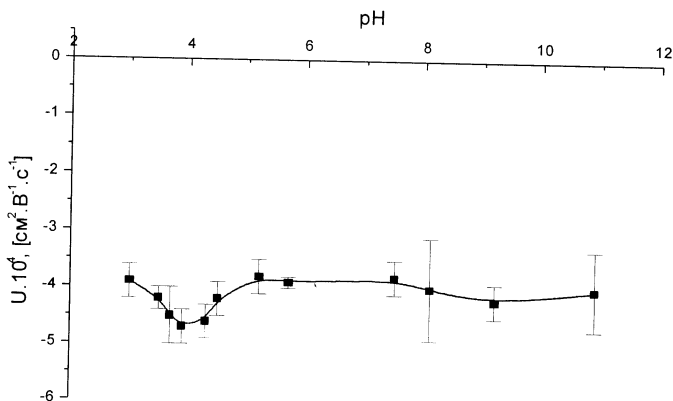


Рис. 4. Зависимость электрофоретической подвижности In(III) от pH раствора. Аналитическая концентрация ДТПА – $3 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹; ионная сила – 0,001; температура – $(25,00 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$; градиент электрического поля – $10 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$

Из рисунка видно, что электрофоретическая подвижность In(III) при аналитической концентрации ДТПА $3 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ в широком диапазоне pH является близкой к $-4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Учитывая низкую ионную силу фонового электролита (0,001), справедливо предположить заряд для комплексного иона – (-2), что соответствует комплексу [In(ДТПА)]²⁻. Следует отметить, что подавляющее число ионов металлов взаимодействуют с полиаминополикарбоксикислотами (типа ЕДТА, НТА, ДТПА) всегда в отношении 1:1, причем заряд комплекса определяется зарядом исходного металлического иона и зарядом полностью депротонированного лиганда [8, 9, 12].

Из результатов, представленных на рис. 4, следует:

– В диапазоне $3,5 < \text{pH} < 4,5$ наблюдается аномальное увеличение подвижности на 17% ($\text{pH}_{\text{max}} = 4,1$). Подобный эффект наблюдали и при исследовании подвижности катионов лантаноидов. Этот эффект пока не имеет однозначного объяснения.

– Наблюдаемое относительное постоянство электрофоретической подвижности в диапазоне $\text{pH} = 3-11$ указывает на большую величину константы комплексообразования. В кислой области константу комплексообразования с ДТПА можно оценить на уровне $\beta > 2 \cdot 10^{+21}$, а в щелочной – $\beta > 2 \cdot 10^{+31}$. Теоретический расчет [8, 9] дает величину $\beta \approx 1 \cdot 10^{+27}$. Для менее сильного комплексообразователя, ЭДТА, константа комплексообразования составляет, по разным литературным данным, $8 \cdot 10^{+24}$ [12], $2 \cdot 10^{+25}$ [13].

Электрофоретическая подвижность и ее температурный коэффициент для комплексов In с ДТПА и ЭДТА в изотонических растворах. Нами было изучено поведение комплексов In с ДТПА и ЭДТА в средах, близких к кровяной плазме, - в изотоническом растворе NaCl (0,154 M) в зависимости от температуры.

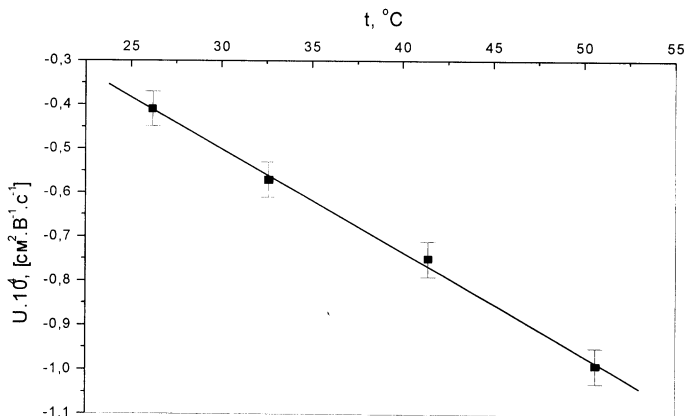


Рис. 5. Температурная зависимость электрофоретической подвижности In(III). Аналитическая концентрация ДТПА – $3 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹; $\text{pH} = 7,10 \pm 0,05$; градиент электрического поля – $10 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$

Температурная зависимость подвижности описывается формулой

$$U(t) = U(t_0) [1 + \alpha \Delta t + \beta (\Delta t)^2 + \dots], \quad (5)$$

- где $U(t)$ – электрофоретическая подвижность при данной температуре, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;
 $U(t_0)$ – электрофоретическая подвижность при температуре t_0 , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;
 α – температурный коэффициент I степени, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 10^{-4}$;
 β – температурный коэффициент II степени, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 10^{-4}$;
 Δt = $t - t_0$, разница температур, К;
 t – температура, К.

В узком диапазоне температур можно учитывать только линейный член ($\beta \ll \alpha$). Результаты измерения электрофоретической подвижности комплекса In(III) с ДТПА в зависимости от температуры даны в табл. 1 и показаны на рис. 5.

Таблица 1

Температура, °С	25,0 ... 50,0
Электрофоретическая подвижность, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 10^{-4}$	- 1,0 ... - 0,5
$\alpha(\text{In}[\text{ДТПА}]^2)$, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 10^{-4}$	$0,0234 \pm 0,0008$
$\alpha(\text{In}[\text{ЭДТА}])$, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 10^{-4}$ (оценочное)	$0,026 \pm 0,006$

Прямолинейный вид электрофоретической подвижности в зависимости от температуры также говорит о постоянстве структуры комплексов In(III) с данными лигандами в исследуемом диапазоне температур.

Заключение

С помощью установки для горизонтального зонного электрофореза проведены исследования по состоянию ионов In(III) в водных растворах. Определены: электрофоретическая подвижность In(III) и его комплексов с ДТПА и ЭДТА, температурные коэффициенты электрофоретической подвижности, диффузионный коэффициент In(III). Оценена константа комплексообразования In с ДТПА. Установлено наличие единственной ионной формы In(III) - $[\text{In}(\text{ДТПА})]^{2-}$ в интервале pH 2–11, при аналитической концентрации ДТПА $3 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, и ее устойчивости в температурном диапазоне 20–50 °С при pH = 7 в изотоническом растворе.

Применение разработанной электромиграционной установки позволило получить воспроизводимые результаты, характеризующие поведение In(III) в разнообразных растворах. В целом разработанная методика существенно расширяет возможности исследования поведения ионов с использованием гамма-радиоактивных изотопов методом зонного электрофореза в свободных электролитах. Возможность работы с ультрамикро-количествами нуклидов, особенно при их высокой удельной активности, указывает на перспективность данной методики при изучения свойств лантаноидов и актиноидов, а также аналогов сверхтяжелых элементов.

Литература

1. Дмитриев С.Н., Зайцева Н.Г., ЭЧАЯ, 1996, т. 27, вып. 27, с. 977-1042.
2. Дмитриев С.Н., Миланов М.В., Маслов О.Д. Препринт ОИЯИ P12-99-51, Дубна, 1999.
3. Dmitriev S.N., Milanov M.V., Alikov G.A., Bojkov B.A., Bontchev G.D., Furyaev T.A., Maslov O.D., Priemyshev A.N., Salamatin A.B., JINR FLNR Scientific Reports 1997-98 "Heavy Ion Physics" (в печати).
4. Философов Д.В., Лебедев Н.А., Новгородов А.Ф., Бончев Г.Д., Стародуб Г.Я. Препринт ОИЯИ P6-99-282, Дубна, 1999.
5. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия, Мир, М., 1977, с. 140.
6. Crank C., The mathematic of diffusion, Clarendon Press, Oxford, 1956, p. 10.
7. Степанов А.В., Корчемная Е.К., Электромиграционный метод в неорганическом анализе, Химия, М., 1979, с. 105.
8. Кодина Г.Е., Бабушкина Т.А., Соколов А.Б., Теоретическая и экспериментальная химия, т. 12, №4, 1976, с. 558.

9. Кодина Г.Е., Левин В.И., Журнал неорганической химии, т. 19, 1974, с. 2060.
10. Реш Ф., Херрманн Р., Чан Ким Хунг, Миланов М. Препринт ОИЯИ Р6-86-646, Дубна, 1986.
11. Добош Д., Электрохимические константы, Мир, М., 1980, с. 76.
12. Шварценбах Г., Комплексометрическое титрование, перевод Лукьянова В.Ф., Госхимиздат, М, 1958, с. 22.
13. Лурье Ю.Ю., Справочник по аналитической химии, Химия, М., 1979, с. 346.

Рукопись поступила в издательский отдел
11 апреля 2000 года.

Бончев Г.Д. и др.

P6-2000-77

Исследование состояний ультрамикроразведений радионуклидов с помощью метода горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите.
Ионы In(III) в водных растворах

С помощью электромиграционного метода в свободном электролите изучено поведение In(III) в некоторых водных растворах. Получены данные по электрофоретической подвижности In(III) и его комплексов с ДТПА и ЭДТА в широком диапазоне pH и температуры. На основе экспериментальных результатов оценены коэффициент диффузии иона In(III) и концентрационная константа устойчивости комплекса $[InDTPA]^{2-}$.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2000

Bontchev G.D. et al.

P6-2000-77

Investigation of the State of Radionuclides in Ultramicroconcentrations by the Method of a Horizontal Zone Electrophoresis in a Free Electrolyte.
Ions of In(III) in Aqueous Solutions

Using the electromigration method in a free electrolyte the behaviour of In(III) in some water solutions has been investigated. Data on electrophoretic mobility of In(III) as well as its complexes with DTPA and EDTA in a wide range of pH and temperature have been collected. On the basis of experimental results the diffusion coefficient of In(III) and concentration stability constant of a complex $[InDTPA]^{2-}$ have been estimated.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2000

Редактор М.И.Зарубина. Макет Н.А.Киселевой

Подписано в печать 18.04.2000

Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд. листов 0,95

Тираж 310. Заказ 51986. Цена 1 р. 14 к.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
Дубна Московской области