

12-2004-60

На правах рукописи
УДК 544.58

БОЖИКОВ
Господин Апостолов

**АППАРАТУРНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ГОРИЗОНТАЛЬНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА
В СВОБОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ:
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ
ПОДВИЖНОСТЕЙ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ,
ДИФФУЗИОННЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
 $^{237}\text{Pu(VI)}$, $^{111}\text{In(III)}$ И $^{111\text{m}}\text{Cd(II)}$**

Специальность: 05.17.02 — технология редких, рассеянных
и радиоактивных элементов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2004

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

Научный руководитель:

к.х.н. Маслов О.Д.

Научный консультант:

доктор Миланов М.В.

Официальные оппоненты:

профессор, д.х.н. Очкин А.В.

профессор, д.х.н. Норсеев Ю.В.

Ведущая организация:

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, РАН.

Защита состоится «27» мая 2004 г. на заседании диссертационного совета
Д 212.204.09 при Российском химико-технологическом университете
имени Д.И. Менделеева по адресу: Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20,
корп. 1 в ____ часов в конференц-зале ИФК факультета.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре
РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « ____ » апреля 2004 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.204.09:



к.х.н. Чибрикина Е.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие ряда перспективных научных направлений, таких как ядерная медицина (ПЕТ и СПЕКТ- диагностика, радиотерапия), биомедицинские (метаболизм нуклидов в организме человека) и радиоэкологические (миграция нуклидов в объектах окружающей среды) исследования, предопределяет необходимость совершенствования технологий используемых в них радионуклидов, а также уточнения известных и получения новых экспериментальных данных по состоянию радионуклидов в водных растворах.

Особый интерес представляют такие радионуклиды как ^{237}Pu (биомедицинские и радиоэкологические исследования) и ^{111}In (ядерная медицина).

В последние годы было показано, что одним из перспективных методов изучения состояния радионуклидов в растворах является метод горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите. Учитывая вышеизложенное, разработка и создание аппаратурно-методического комплекса горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите и исследование с его использованием электрофоретических подвижностей, комплексообразования, диффузионных и кинетических характеристик ионов $^{237}\text{Pu}(\text{VI})$, $^{111}\text{In}(\text{III})$ и $^{111\text{m}}\text{Cd}(\text{II})$ представляется актуальным.

Целью работы является разработка и создание аппаратурно-методического комплекса горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите и определение с его использованием электрофоретических подвижностей, кинетических констант комплексообразования и коэффициентов диффузии ионов $^{237}\text{Pu}(\text{VI})$, $^{111}\text{In}(\text{III})$ и $^{111\text{m}}\text{Cd}(\text{II})$ в водных растворах.

Достижение целей работы потребовало решения следующих основных задач:

- Разработка аппаратурно-методического комплекса горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите;
- Разработка теоретических основ исследования диффузии ионов и кинетики быстрых ионных реакций с использованием метода горизонтального зонного электрофореза;
- Определение электромиграционных подвижностей ионов $^{237}\text{Pu}(\text{VI})$, $^{111}\text{In}(\text{III})$ и $^{111\text{m}}\text{Cd}(\text{II})$ в области ультранизких концентраций в водных растворах;
- Исследование электромиграционного поведения иона $^{237}\text{Pu}(\text{VI})$ в азотнокислых растворах;
- Определение температурных коэффициентов подвижности иона $^{237}\text{Pu}(\text{VI})$ в растворах HNO_3 , HCl и HClO_4 ;
- Исследование влияния ЭДТА на миграцию ионов $\text{Pu}(\text{VI})$ в нейтральной области pH;
- Исследование комплексообразования In-III с ДТПА и определение константы стабильности комплекса;
- Исследование кинетики комплексообразования $^{111}\text{In}(\text{III})$ с ДТПА и определение скоростных констант взаимодействия.
- Определение коэффициентов диффузии индикаторных количеств плутония, индия и кадмия.

Научная новизна работы. Впервые изучено электромиграционное поведение ультрамалых количеств шестивалентного плутония. Применения γ -излучающего

радиоизотопа ^{237}Pu позволило проводить электрофоретические исследования на уровне ультрамалых концентрациях ($1 \cdot 10^{-10}$ М).

Определена зависимость электромиграционной подвижности плутонила от концентрации азотной кислоты.

Определена зависимость электромиграционной подвижности плутония от температуры среды в хлорнокислых, азотнокислых и солянокислых растворах.

Впервые исследовано состояние иона $^{111}\text{In}(\text{III})$ в ультрамалых концентрациях в водных растворах. Определена зависимость электрофоретической подвижности In^{3+} от ионной силы раствора.

Изучено комплексообразование индия с диэтилентриаминпентауксусной кислотой (ДТПА) и определена константа стабильности комплекса.

Установлена температурная зависимость электрофоретической подвижности комплексов In с ЭДТА и ДТПА в изотоническом растворе и определены температурные коэффициенты I степени.

Впервые определены кинетические константы образования и диссоциации применяемого в ядерной медицине комплекса ^{111}In -ДТПА.

Впервые создан электрофоретический метод измерения диффузионных коэффициентов радиоактивных ионов и определены коэффициенты диффузии индикаторных количеств плутония, индия и кадмия в азотнокислой среде.

Разработан электромиграционный метод измерения кинетических констант быстрых ионных реакций.

Практическая ценность. Изучение состояния ионов плутония в растворах представляет значительный интерес и имеет непосредственное отношение к развитию радиохимической технологии и к безопасному хранению радиоактивных отходов.

Новые экспериментальные данные по поведению ультрамалых количеств плутония в растворах дадут возможность объяснить закономерности миграции плутония и корректно моделировать поведение этого элемента в окружающей среде.

Метод электромиграционного определения коэффициентов диффузии ионов в растворе является подходящим для изучения миграционно-диффузионного поведения естественных и техногенных радионуклидов как в модельных, так и в природных системах.

Разработанная методика определения скоростных констант ионных реакций позволяет исследовать кинетику процессов комплексообразования и получать новые результаты, в том числе для реакций, представляющих практический интерес с точки зрения ядерной медицины и радиозоологии.

Данный аппаратно-методический комплекс обладает высоким потенциалом для дальнейшего развития. В частности, усовершенствование детекторной системы позволит проводить исследования свойств α -излучающих и спонтанно делящихся ядер и изучать химическое поведение трансплутониевых элементов.

Апробация результатов. Результаты докладывались на следующих научных форумах: Международное совещание "Monitoring of natural and man-made radionuclides and heavy metal waste in environment", Дубна, 3-6 октября 2000 г.; 3-я Российская конференция по радиохимии "Радиохимия- 2000", Санкт- Петербург, 28 ноября- 1 декабря 2000 г.; 9-я Международная конференция "Separation of ionic solutes", Братислава, Словакия, 5-10 июня. 2001 г.; Научная сессия МИФИ-2002, Москва, 21-25 января 2002 г.; 14-я Радиохимическая конференция, Марианске Лазне, Чехия, 14-19 апреля, 2002 г.; Научная сессия МИФИ-2003, Москва, 27-31 января 2003 г.; Первое координационное совещание "Perspectives of life sciences research at nuclear centers", Ривьера, Болгария, 21-27 сентября 2003 г.; а также на научных семинарах в Институте

ядерных исследований и ядерной энергетики, Болгарская Академия Наук, София и в Лаборатории ядерных реакций, Объединенный Институт Ядерных Исследований, Дубна.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 работ.

Объем и структура диссертации: Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы, 120 страниц текста, 25 рисунков, 9 таблиц и 158 библиографических ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы, сделан краткий обзор проблем и сформулированы цели диссертации.

Обзор литературы состоит из двух глав.

В первой главе сделан краткий обзор литературы по неравновесным явлениям в растворах электролитов, рассмотрены релаксационные процессы, электростатические взаимодействия в растворах электролитов, а также процессы переноса.

Вторая глава посвящена опубликованной в литературе информация относительно электромиграционного метода. Рассмотрены историческое развитие электрофоретических исследований, принципы проведения электромиграционных измерений, а также применение электрофореза в физико-химических исследованиях.

Теоретическая часть (3 и 4 главы) посвящена разработанным нами электромиграционным методам определения коэффициентов диффузии ионов, кинетических констант быстрых ионных реакций.

В третьей главе рассматривается определение диффузионных коэффициентов ионов в водных растворах электромиграционным способом.

Показано, что для условия электромиграционного эксперимента коэффициент диффузии D определяется следующим выражением:

$$D = \frac{\sigma^2}{2t} \quad (1)$$

где σ – полуширина гауссовской зоны, t – время с начала диффузионного процесса.

Сканирование профиля зоны диффундирующего радионуклида и измерение среднего квадратического отклонения σ в различных моментах времени на протяжении эксперимента позволяет определить коэффициент диффузии иона.

Четвертая глава посвящена теоретическим основам разработанного нами электромиграционного метода исследования кинетики быстрых ионных реакций.

Рассмотрим бимолекулярную равновесную реакцию:



где: A_1 – катион; A_2 – комплекс; B – лиганд; k_1 , k_2 – кинетические константы прямой и обратной реакции.

Для реакции (2) условие равновесия следующее:

$$k_1[A_1][B] = k_2[A_2], \quad (3)$$

где $[A_1]$, $[B]$ и $[A_2]$ обозначают равновесные концентрации соответствующих форм.

Кинетический закон для прямой и обратной реакций представляется в следующем виде:

$$\frac{da_1}{dt} = -k_1[A_1][B] \exp(-k_1[B]t) \quad (4)$$

$$\frac{da_2}{dt} = -k_2[A_2] \exp(-k_2t)$$

где a_1 и a_2 представляют текущие концентрации форм A_1 , и A_2 .

Под действием градиента постоянного электрического поля все представленные формы формируют общую электрофоретическую зону, которая мигрирует с усредненной подвижностью, определяющейся уравнением Альберта-Кинга:

$$u = \frac{u_1 k_2 + u_2 k_1 [B]}{k_1 [B] + k_2}, \quad (5)$$

где u_1 и u_2 - электромиграционные подвижности A_1 и соответственно A_2 .

Показано, что электродиффузионный коэффициент определяется следующим выражением:

$$D_e = \frac{E^2 k_1 k_2 [B] (u_1 - u_2)^2}{(k_1 [B] + k_2)^3} \quad (6)$$

Вторая связь между k_1 и k_2 для одностадийных реакций дается константой стабильности β :

$$\beta = \frac{k_1}{k_2} \quad (7)$$

Уравнение (6) указывает, что электродиффузионный эффект будет нарастать с:

- уменьшением скорости реакции;
- увеличением электрического градиента;
- увеличением разницы в подвижностях ионных форм.

Комбинируя уравнения (6) и (7), можно определить кинетические константы k_1 и k_2 .

В экспериментальной части рассмотрен аппаратурно-методический комплекс горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите и проведенны эксперименты по изучению электромиграционного поведения и химических свойств ряда радионуклидов.

Пятая глава посвящена конструкции и принципам действия установки для горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите. Установка полностью автоматизирована при сохранении возможности переключения на ручной режим работы. Управляющая и регистрирующая электроника смонтирована на плате, устанавливаемой в стандартный разъем на материнской плате компьютера (поз. 1 на рис. 1). Благодаря специально разработанному алгоритму динамически отслеживается положение активной зоны, что существенно сужает область сканирования электромиграционной трубки и уменьшает время эксперимента, необходимое для набора достаточной статистики. Во время рабочего цикла регулярно осуществляется запись накопленных экспериментальных данных, что повышает оперативность системы и уменьшает риск потери информации. Аппаратура позволяет исследовать поведение индикаторных количеств радионуклидов в водных растворах, надежно определять скорость движения простых и комплексных ионов в гомогенном электрическом поле, их коэффициенты диффузии и электродиффузии. Принципиальная схема установки представлена на рис.1.

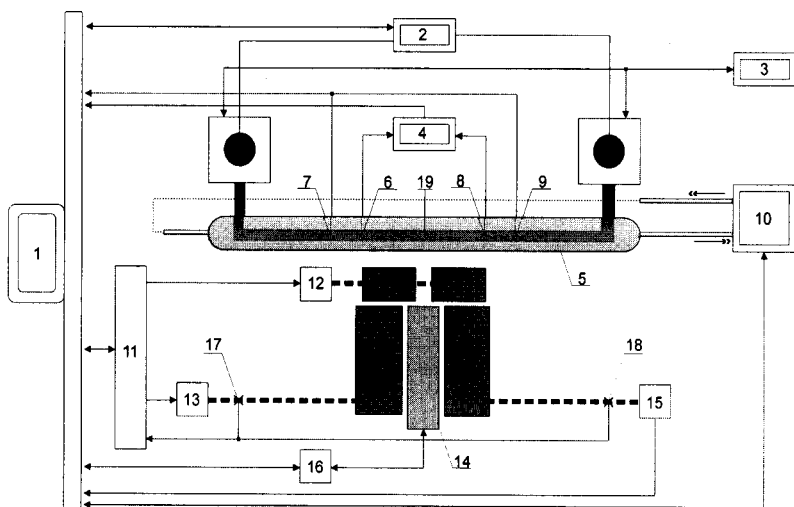


Рис. 1. Схема установки для горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите

1 – ПК; 2 – Источник высокого напряжения; 3 – Перистальтический насос; 4 – Делитель напряжения; 5 – Электромиграционная ячейка; 6, 8 – Pt- электроды; 7, 9 – Термодатчики; 10 – Термостат; 11 – Драйвер шаговых двигателей; 12, 13 – Шаговые двигатели; 14 – Сцинтиляционный детектор NaI(Tl); 15 – Датчик поворота; 16 – Питание детектора, стабилизатор и усилитель; 17, 18 – Аварийные отключатели; 19 – Место ввода

Электромиграционная ячейка и система циркуляции фонового электролита.

Основным узлом аппаратуры является электромиграционная ячейка (5). Она состоит из горизонтальной стеклянной трубки с внутренним диаметром

3 мм, в которой происходит миграция ионов, и электродные камеры из тефлона, в которых на платиновые электроды подается высокое напряжение. Длина трубки изменяется в разных экспериментах от 200 до 400 мм. Трубка имеет пять вертикальных открытых патрубков, центральный из которых (19) служит для ввода исследуемого радионуклида, два других (6,8) – для ввода платиновых электродов, измеряющих градиент напряжения, а (7) и (9) – для датчиков температурного контроля. Связь между электромиграционной трубкой и электродными камерами осуществляется посредством гидродинамических сопротивлений – ядерных фильтров с диаметром пор 30 нм, разработанных в ЛЯР ОИЯИ, Дубна. Таким образом не допускаются гидродинамические потоки в трубке и существенно уменьшается вероятность попадания продуктов электролиза из электродных камер в рабочий электролит при проведении эксперимента.

Схема электродных камер представлена на рис. 2. Электродные камеры являются частью системы циркуляции фонового электролита и предназначены для обеспечения постоянства состава раствора на протяжении электромиграционного эксперимента. Для исключения влияния продуктов электролиза на процесс электрофореза раствор непрерывно откачивается из приэлектродных камер со скоростью $600 \text{ мл}\cdot\text{ч}^{-1}$ при помощи перистальтического насоса Zalimp PP-2B 15, а в приэлектродные пространства подается свежий электролит.

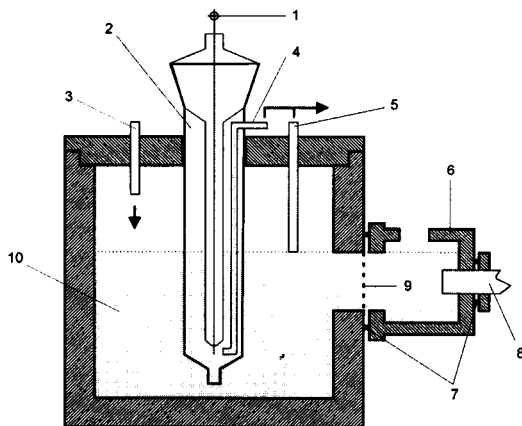


Рис. 2. Схема электродных камер: 1 – платиновый электрод; 2 – стеклянный цилиндр; 3, 4, 5 – патрубки системы циркуляции электролита; 6 – переходная камера; 7 – резиновые диски; 8 – электромиграционная трубка; 9 – ядерный фильтр; 10 – электролит.

Стабилизация температуры. Электрофоретическая подвижность ионов сильно зависит от температуры электролита. Поэтому постоянство температуры в ходе миграционного эксперимента является важным условием получения корректных результатов. В систему измерения и регулирования температуры входят два термодатчика на основе полупроводниковых диодов КД-512, жидкостно-проточный термостат MLW U-10 с рабочим диапазоном от -35 до $+90$ °С и программное обеспечение, управляющее работой термостата. При помощи двух термодатчиков температура непрерывно измеряется непосредственно в трубке, данные подаются в компьютер, управляющий работой термостата. Таким образом обеспечивается постоянство температуры электролита на заданном уровне в пределах $\pm 0,02$ °С.

Градиент электрического поля. При измерении градиента напряжения через измерительную цепь проходит ток, доля которого от общего тока соответствует отношению сопротивления электролита к входному сопротивлению вольтметра. Это явление приводит к образованию электролизных продуктов на измерительных электродах и соответственно - к изменению в химическом составе электролита. С целью недопущения этого явления в аппаратный комплекс входит делитель напряжения, сопротивление которого изменяется вплоть до несколько ГОм в зависимости от сопротивления электролита. Таким образом, напряжение в электромиграционной трубке, независимо от ионной силы электролита, поддерживается постоянным с неопределенностью 0,01 В.

Гамма-детектор. Движение мигрирующей зоны вдоль трубки отслеживается по излучению изучаемого радионуклида при помощи сцинтилляционного γ -детектора (20 x 30 мм NaI(Tl) и ФЭУ) с энергетическим разрешением 8 %. Детектор подключен к 4096-канальному анализатору, обладающему возможностью одновременно измерять до 5 энергетических интервалов, что позволяет по характерным пикам (обычно рентгеновские или мягкие γ -линии большой интенсивности) отслеживать миграцию нескольких радионуклидов одновременно и улучшает отношение сигнал/фон в ходе

электрофоретических экспериментов. В целях получения информации о распределении активной зоны вдоль трубки детектор регистрирует только перпендикулярные гамма-кванты. Для этого применяются свинцовые коллиматоры толщиной 20 мм. В пассивную защиту детектора входят свинцовые кирпичи толщиной 50 мм.

Перемещение детектора. Движение детекторного узла вдоль электромиграционной трубки осуществляется шаговым двигателем посредством червячной передачи. Линейная скорость передвижения составляет $1,3 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, а точность позиционирования – $1/120 \text{ мм}$. Полная база перемещения детектора составляет 600 мм. Передвижение детектора контролируется управляющей программой при помощи датчика поворота, входящего в систему обратной связи. В обоих концах ведущего вала находятся аварийные отключатели, предназначенные для останавливания двигателя в случае программного сбоя.

Управляющая программа MIGRA. Вся информация, поступающая из установки, накапливается и обрабатывается в персональном компьютере. Управление аппаратурой осуществляется специально разработанным программным продуктом MIGRA. Программа контролирует работу всех узлов и систем электромиграционного аппаратурного комплекса. В ходе отслеживания миграции изучаемых радионуклидов сканируется либо вся длина трубки, либо при помощи входящего в программу алгоритма - только участок, в котором в заданном энергетическом интервале интегральная активность превышает определенный оператором критерий, т.е. область нахождения активной зоны, что существенно уменьшает время, необходимое для набора экспериментальных данных.

В шестой главе представлены проведенные при помощи электромиграционного аппаратурно-методического комплекса модельные эксперименты по изучению свойств микроколичеств ($10^{-9} \div 10^{-12} \text{ г}$) радионуклидов в водных растворах, по определению электрофоретических подвижностей, коэффициентов диффузии, кинетических констант реакций и по электромиграционному разделению элементов.

Изотопы. В экспериментах применяли γ -излучающие радионуклиды, полученные на ускорителях ОИЯИ, Дубна в (α , xp) и (p , xr , yp) реакциях. В таблице 1 представлены использованные радионуклиды и некоторые их характеристики.

Выделение радионуклидов и радиохимическую очистку осуществляли с применением методов ионообменной хроматографии.

Таблица 1. Список используемых в электрофоретических экспериментах изотопов.

| Изотоп | Период полураспада | Энергия гамма-излучения и квантовый выход, кэВ (%) |
|---------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------|
| ^{111}In | 2,83 сут. | 171,3 (90), 245,4 (94) |
| ^{237}Pu | 45,20 сут. | 26,3 (0,24), 59,5 (3,25) 97,1 (12,1) X, 101,1 (19,4) X |
| ^{109}Cd | 464 сут. | 88 (3,6), 22,2 (54,7) X, 22,0 (29,0) X |
| $^{111\text{m}}\text{Cd}$ | 48,54 мин. | 150,8 (29,1), 245,4 (94) 23,0 (11,6) X, 23,2 (21,7) X |

Электрофоретическая подвижность. Основным параметром, определяемым в электромиграционном анализе, является электрофоретическая подвижность простых и комплексных ионов. Измерение электрофоретической подвижности как функции от изменения одного из параметров позволяет исследовать физико-химические свойства раствора, получать информацию об изменении знака и величины заряда изучаемого

иона в ходе химических взаимодействий, об образовании комплексных соединений или ассоциатов, об окислительно-восстановительных равновесиях. Подвижность ионов является также важной характеристикой, при помощи которой моделируется миграционное поведение радионуклидов в природных и биологических системах.

Была проведена серия измерений подвижности ионов $^{111}\text{In(III)}$ в растворах с различной ионной силой при сохранении других параметров (pH, температура, градиент электрического поля) постоянными. Условия эксперимента были следующими: раствор $\text{HNO}_3/\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$; $\text{pH} = 3,00 \pm 0,05$; ионная сила $0,001 \pm 0,1$; температура $(25,00 \pm 0,05)^\circ\text{C}$, градиент электрического поля $10 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$. Экспериментальные результаты определения подвижности индия представлены на рис. 3. После аналитической экстраполяции при нулевой ионной силе была определена величина электрофоретической подвижности при бесконечном разведении для гидратированного иона In^{3+} , равная $(6,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Экспериментальные данные, как видно из рис. 3, хорошо описываются предельным законом Онзагера.

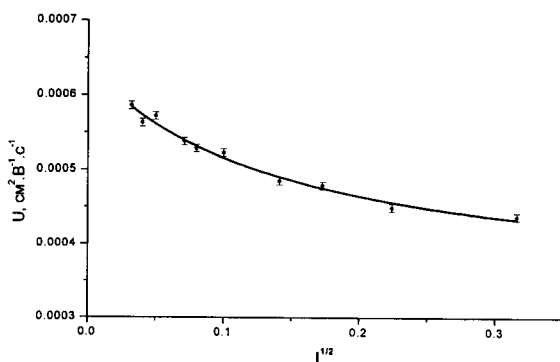
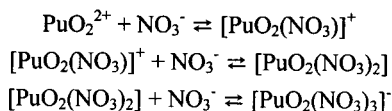


Рис. 3. Зависимость подвижности $^{111}\text{In(III)}$ от ионной силы раствора.

В серии электромиграционных измерений определялась подвижность шестивалентного плутония в зависимости от концентрации азотной кислоты. С увеличением концентрации HNO_3 величина подвижности ионов Pu(VI) уменьшается. Это можно объяснить протеканием процессов комплексообразования с нитратными ионами по схеме:



Экспериментальные результаты представлены на рис. 5.

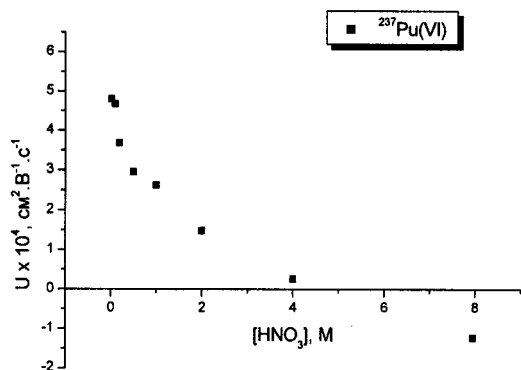


Рис. 4. Электрофоретическая подвижность иона $^{237}\text{PuO}_2^{2+}$ в азотнокислых растворах.

Из представленных на рис. 4 экспериментальных данных можно сделать вывод, что при концентрациях HNO_3 ниже 4 М плутоний существует преимущественно в формах PuO_2^{2+} и $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)]^+$, в концентрационном диапазоне 4 ÷ 6 М преобладает комплексная форма с нулевым зарядом, а именно $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2]$, а при концентрациях $\text{HNO}_3 > 6$ М плутоний существует преимущественно в форме $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$.

В ходе электромиграционных измерений подвижности ионов был обнаружен интересный эффект. Было установлено, что в интервале pH 3 ÷ 5 абсолютная величина электрофоретической подвижности ионов аномально увеличивается на 17 ÷ 25 % как это видно из представленных на рис. 5. экспериментальных результатов.

Эффект наблюдали при исследованиях подвижностей In(III), Zr(IV), Hf(IV) и редкоземельных элементов. Единого общепринятого объяснения этого эффекта в настоящий момент не существует. Возможные интерпретации относятся к областям структурных изменений растворов и переструктуризации гидратной оболочки мигрирующих ионов в этой области pH.

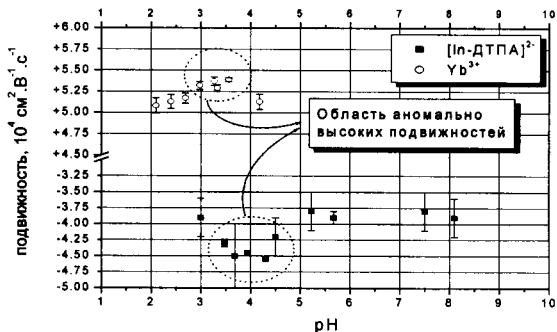


Рис. 5. Электромиграционная подвижность ионов Yb^{3+} и $[\text{In-ДТПА}]^{2-}$ в зависимости от pH среды.

Константы стабильности комплексных соединений. Неизвестные константы гидролиза или комплексообразования определяли измерением средней электрофоретической подвижности как функции от концентрации лиганда.

В серии электромиграционных экспериментов была определена константа стабильности комплекса ^{111}In -ДТПА. Зависимость подвижности комплекса от pH среды изучали при температуре $25,00 \pm 0,05$ °С, градиенте электрического поля $10 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ и аналитической концентрации ДТПА $1 \cdot 10^{-4}$ М. Экспериментальные результаты представлены на рис. 6.

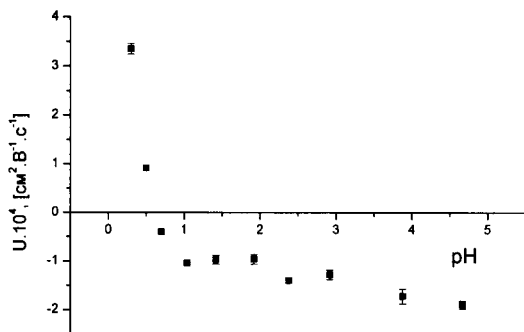


Рис. 6. Электромиграционная подвижность комплекса $[^{111}\text{In}\text{-ДТПА}]^{2-}$ в зависимости от pH среды.

При наличии ДТПА в растворе устанавливается динамическое равновесие между катионной и комплексной анионной формами индия, а электрофоретическая зона мигрирует со средней подвижностью, определяемой основным уравнением электромиграции:

$$\bar{U} = \frac{U_M + U_{ML}[L]\beta}{1 + [L]\beta} \quad (8)$$

где \bar{U} - подвижность зоны, U_M - подвижность катионной формы, U_{ML} - подвижность комплексной анионной формы, $[L]$ - равновесная концентрация лиганда, β - константа стабильности комплекса.

Аппроксимация представленных на рис. 6 результатов была проведена в соответствии с уравнением (8) методом Ньютона-Гаусса и была определена константа стабильности комплекса ^{111}In -ДТПА, равная $(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{29}$.

Электромиграционное разделение. Разделение элементов электрофоретическим способом осуществляется за счет различных подвижностей ионов. При этом чем больше разница в подвижностях, тем выше эффективность разделения. Расстояние между зонами элементов Δl пропорционально разности значений подвижности их ионов Δu , градиента электрического поля E и продолжительности электрофореза τ .

$$\Delta l = \Delta u \cdot E \cdot \tau \quad (9)$$

Эффективность разделения резко увеличивается в том случае, если разделяемые элементы в условиях эксперимента образуют ионы с зарядами разного знака. Этим обусловлено широкое применения комплексообразующих агентов, которые дают возможность изменять заряд и радиус ионов, а следовательно, изменять скорость и

направление их миграции. В результате достигается разделения близких по свойствам металлов, которые обычно трудно или даже невозможно разделить, если они находятся в форме катионов.

Для демонстрации возможностей электромиграционной установки в области сепарации элементов нами было проведено электрофоретическое разделение $^{111}\text{In}(\text{III})$ и $^{111\text{m}}\text{Cd}(\text{II})$, пары, представляющей интерес с точки зрения радиотерапевтической медицины. В качестве комплексообразующего агента применяли ДТПА. Электрофоретическое поведение двух элементов в присутствии ДТПА было изучено в широком интервале pH (1 ÷ 11), результаты представлены на рис. 7.

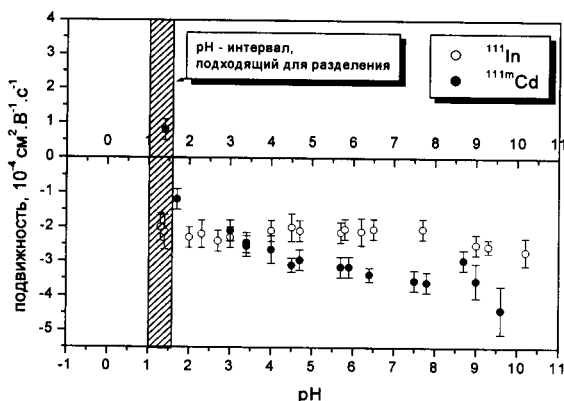


Рис. 7. Электрофоретическое поведение ионов $^{111}\text{In}(\text{III})$ и $^{111\text{m}}\text{Cd}(\text{II})$ в присутствии ДТПА. Аналитическая концентрация ДТПА $3 \cdot 10^{-5}$ М.

Как видно из рис. 7 при pH ниже 1,5 комплекс Cd(II) с ДТПА разрушается и кадмий начинает мигрировать в форме катиона. Комплекс In(III)-ДТПА более стабильный, и в этих условиях индий демонстрирует анионную миграцию. С учетом полученных данных были выбраны следующие условия для разделения двух элементов:

- Концентрация ДТПА $3 \cdot 10^{-5}$ М
- pH = $1,0 \pm 0,1$
- Ионная сила 0,1
- Градиент электрического поля: $10 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$
- Температура электролита: $(25 \pm 0,05) \text{ }^\circ\text{C}$

В миграционную трубку было введено 10 мкл раствора, содержащего 200 кБк $^{111}\text{In}(\text{III})$ и 100 кБк $^{111\text{m}}\text{Cd}(\text{II})$. Под действием электрического градиента $^{111\text{m}}\text{Cd}^{2+}$ мигрирует к катоду, а зона $[\text{In-ДТПА}]^2$ к аноду (рис. 8).

Таким образом, как это видно из представленных на рис. 8. результатов, наблюдали полное электромиграционное разделение индия и кадмия.

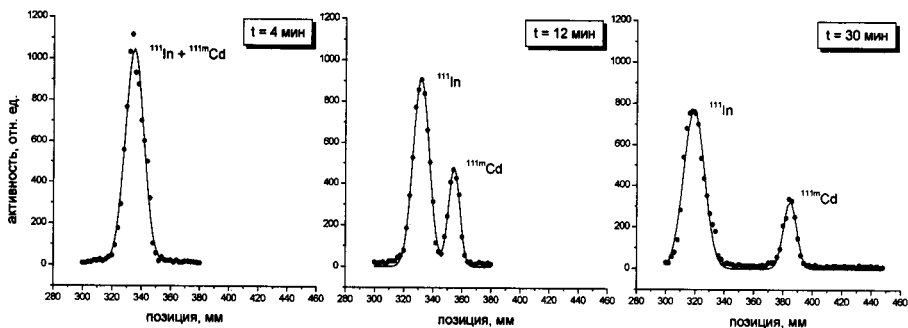


Рис. 8. Электрофоретическое разделение ^{111}In и $^{111\text{m}}\text{Cd}$.

Коэффициенты диффузии. Электрофоретический метод определения диффузионных коэффициентов основан на представленной в третьей главе теоретической модели.

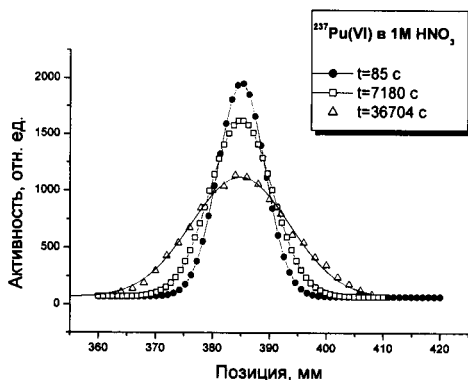


Рис. 9. Профиль зоны шестивалентного плутония в 1М азотнокислом растворе в разные моменты времени.

Эксперименты проводили по следующей схеме: в миграционную трубку вводили 5 мкл раствора, содержащего 200 кБк исследуемого радионуклида, и создавали градиент электрического поля, под действием которого электрофоретическая зона отодвигалась от места ввода к гомогенной части трубки. После этого отключали напряжение и начинали процедуру сканирования. Уширение активной зоны под действием диффузионных процессов наблюдали на протяжении 12-24 ч. На рис. 9 представлена модификация зоны $^{237}\text{Pu(VI)}$ от времени под влиянием диффузии.

Из полученных экспериментальных данных определяли изменение среднеквадратичного стандартного отклонения зоны от времени, как это представлено на рис. 10.

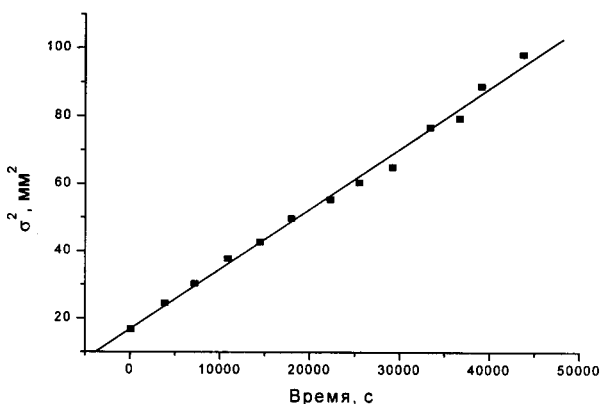


Рис. 10. Линейная зависимость среднеквадратического стандартного отклонения диффундирующей зоны $^{237}\text{Pu}(\text{VI})$ от времени.

На основании линейной зависимости и в соответствии с уравнением (8) определяли коэффициент диффузии исследуемых ионов. В таблице 2 представлены экспериментально определенные коэффициенты диффузии простых и комплексных ионов в азотнокислых растворах.

Таблица 3. Коэффициенты диффузии, определенные с применением электромиграционного метода.

| Ион | Изотоп | pH | Ионная сила | Коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ |
|-------------------------|-------------------|-----------------|-------------|---------------------------------------------------------|
| Cd(II) | ^{109}Cd | $1,60 \pm 0,05$ | 0.04 | $(14,10 \pm 0,11) \cdot 10^{-6}$ |
| In(III) | ^{111}In | $1,40 \pm 0,05$ | 0.04 | $(7,40 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$ |
| Pu(VI) | ^{237}Pu | $1,00 \pm 0,05$ | 0.1 | $(8,80 \pm 0,20) \cdot 10^{-6}$ |
| $[\text{In-ДТПА}]^{2-}$ | ^{111}In | $4,50 \pm 0,05$ | 0.0070 | $(2,93 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$ |

Кинетические константы реакции. Кинетические параметры комплексообразования ^{111}In с ДТПА были определены по описанному в главе 4 методу. Индивидуальная подвижность катиона $^{111}\text{In}^{3+}$ в азотнокислой среде была измерена в следующих условиях:

- pH = $1,00 \pm 0,05$;
- Ионная сила 0,1;
- Температура $25,00 \pm 0,05$ °C;
- Градиент электрического поля $10 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$;
- Отсутствие ДТПА в растворе.

Зависимость позиции зоны от времени представлена на рис. 11.

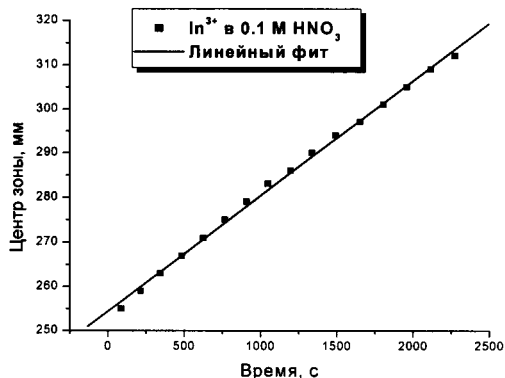


Рис. 11. Линейная зависимость позиции электромиграционной зоны In^{3+} от времени.

На основании представленных на рис. 11 результатов была определена подвижность катиона $^{111}\text{In}^{3+}$ равная $(+3,25 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Электрофоретическая подвижность, диффузионный и электродиффузионный коэффициенты комплекса ^{111}In -ДТПА были измерены в следующих экспериментальных условиях:

- $\text{pH} = 1,00 \pm 0,05$;
- Ионная сила 0,1;
- Температура $25,00 \pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Градиент электрического поля $10 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$;
- Концентрация ДТПА в растворе $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

Подвижность комплекса определена равной $(-1,93 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Диффузионный и электродиффузионный коэффициенты комплекса определены равными:

$$D = 2,93 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

$$D_e = 4,44 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

В соответствии с уравнениями (27) и (28) были определены кинетические константы прямой и обратной реакций

$$\lg k_1 = 1,31 \text{ л} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$\lg k_2 = -5,15 \text{ с}^{-1}$$

ВЫВОДЫ

1. Разработан автоматизированный электромиграционный аппаратно-методический комплекс нового поколения. Созданная установка для горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите характеризуется компьютерным управлением, отсутствием инертных наполнителей в электромиграционной ячейке и поддержанием экспериментальных условий постоянными с высокой точностью. Аппаратура позволяет проводить исследования химических свойств радиоактивных ионов

на уровне ультрамикроразделов и обладает возможностью отслеживать миграцию нескольких радионуклидов одновременно. Создан пакет программных продуктов для управления работой электромиграционного аппаратного комплекса и обработки экспериментальных результатов. Программно-аппаратные средства позволяют в широких пределах изменять параметры работы электромиграционной установки для ее приспособления к различным экспериментальным задачам.

2. Впервые изучено электромиграционное поведение индикаторных количеств (10^{-10} М) $^{237}\text{Pu(VI)}$ в водных растворах. Определена электромиграционная подвижность иона плутония в азотнокислых растворах в широком диапазоне концентраций HNO_3 ($0,01 \pm 8$ М). Установлено, что при концентрациях HNO_3 ниже 4М плутоний существует преимущественно в формах PuO_2^{2+} и $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)]^+$, в концентрационном диапазоне $4 \div 6$ М преобладает комплексная форма с нулевым зарядом, а именно $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2]$, а при концентрациях $\text{HNO}_3 > 6$ М плутоний существует преимущественно в форме $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$. Определена подвижность шестивалентного плутония в нейтральной области ($\text{pH} = 7,20 \pm 0,05$) в присутствии ЭДТА ($1 \cdot 10^{-6}$ М), равной $(-1,57 \pm 0,07) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Изучена температурная зависимость подвижности в 1 М HNO_3 , HCl и HClO_4 в интервале $20 \div 50$ °С, определены температурные коэффициенты I степени $\alpha(\text{HNO}_3) = 0,0241$, $\alpha(\text{HCl}) = 0,0260$, $\alpha(\text{HClO}_4) = 0,0308$.
3. Впервые исследовано состояние иона $^{111}\text{In(III)}$ в микроконцентрациях в водных растворах. Определена зависимость электрофоретической подвижности In^{3+} от ионной силы раствора. С применением предельного закона Онзагера определена подвижность индия при бесконечном разведении, равная $(6,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Изучено комплексообразование индия с диэтилтриаминпентауксусной кислотой (ДТПА), определена константа стабильности комплекса, равная $(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{29}$. Установлена температурная зависимость электрофоретической подвижности комплексов In с ЭДТА и ДТПА в изотоническом растворе и определены температурные коэффициенты $\alpha(\text{InДТПА}) = 0,0234 \pm 0,0008$ и $\alpha(\text{InЭДТА}) = 0,026 \pm 0,006$.
4. Впервые определены электрофоретические подвижности ионов $^{237}\text{Pu(VI)}$, $^{111}\text{In(III)}$ и $^{109}\text{Cd(II)}$ в ультрамикроразделах.
5. Впервые изучено электрофоретическое поведение $^{111\text{m}}\text{Cd(II)}$ и $^{111}\text{In(III)}$ в широком интервале pH ($0,5 \div 11$) в присутствии ДТПА и осуществлено полное электромиграционное разделение двух ионов в следующих условиях: $\text{pH} = 1,0$ (HNO_3), $[\text{ДТПА}] = 3 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 25,00$ °С, градиент постоянного электрического поля $E = 10,0 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$.
6. Разработан электромиграционный метод измерения диффузионных коэффициентов микроколичеств радионуклидов в водных растворах, позволяющий получать корректные и воспроизводимые данные. Впервые для ультрамикроразделов определены коэффициенты диффузии следующих ионов в азотнокислых растворах
 $^{109}\text{Cd}^{2+}$ ($\text{pH} = 1,60 \pm 0,05$, $D = (14,10 \pm 0,11) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$),
 $^{111}\text{In}^{3+}$ ($\text{pH} = 1,40 \pm 0,05$, $D = (7,40 \pm 0,10) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$),
 $^{237}\text{PuO}_2^{2+}$ ($\text{pH} = 1,00 \pm 0,05$, $D = (8,80 \pm 0,20) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$)
 $[\text{InДТПА}]^{2-}$ ($\text{pH} = 4,50 \pm 0,05$, $D = (2,03 \pm 0,09) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).
7. Рассмотрена корреляция кинетики химических равновесий и электродиффузионных процессов при постоянном градиенте электрического

поля и разработан метод определения кинетических констант быстрых ионных реакций электромиграционным способом.

8. Впервые исследована кинетика комплексообразования $^{111}\text{In(III)}$ с ДТПА и определены скоростные константы реакции:

$$\lg k_1 = 1,31 \text{ л}\cdot\text{М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}, \lg k_2 = -5,15 \text{ с}^{-1}.$$

9. Обнаружен эффект аномального повышения на 17 - 25 % электрофоретической подвижности ионов в интервале pH 3 ÷ 5. Возможные интерпретации относятся к области структурных изменений растворов в этой области pH и переструктуризации гидратной оболочки мигрирующих ионов.

ПУБЛИКАЦИИ

- 1) S.N. Dmitriev, M.V. Milanov, B.A. Alikov, G.A. Bojtkov, G.D. Bontchev, T.A. Furyaev, O.D. Maslov, A.N. Priemyshev, A.B. Salamatin. Device for horizontal ion electrophoresis in a free electrolyte. *JINR FLNR Scientific Reports 1997-98 "Heavy Ion Physics"*, Dubna (2000), p.207-208.
- 2) Приёмывшев А.Н., Бончев Г.Д., Божииков Г.А., Аликов Б.А., Саламатин А.Б., Фурыев Т.А., Маслов О.Д., Миланов М.В., Дмитриев С.Н. Установка для горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите. *Сообщение ОИЯИ Р13-2000-43*, Дубна (2000).
- 3) Г.Д. Бончев, А.Н. Приёмывшев, Г.А. Божииков, Д.В. Философов, П.И. Иванов, О.Д. Маслов, М.В. Миланов, С.Н. Дмитриев. Исследование состояний ультрамикроразделений радионуклидов с помощью метода горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите. Ионы In(III) в водных растворах. *Препринт ОИЯИ Р6-2000-77*, Дубна (2000).
- 4) G.D. Bontchev, D.V. Filossofov, G.A. Bojtkov, A.N. Priemyshev, P.I. Ivanov, O.D. Maslov, M.V. Milanov, S.N. Dmitriev. Electrophoretic separation of In(III) and Cd(II) ions. *JINR FLNR Scientific Reports 1999-2000 "Heavy Ion Physics"*, Dubna (2001), p.129-130.
- 5) Г.Д. Бончев, М.В. Миланов, О.Д. Маслов, А.Н. Приёмывшев, Г.А. Божииков, Г.Я. Стародуб, С.Н. Дмитриев. Определение коэффициента диффузии гидратированных ионов In^{3+} в водных растворах методом горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите. *Научная сессия МИФИ – 2000*, Сборник научных трудов, том 9, МИФИ, Москва (2000), с. 110.
- 6) G.A. Bojtkov, G.D. Bontchev, P.I. Ivanov, A.N. Priemyshev, O.D. Maslov, M.V. Milanov, S.N. Dmitriev. Electrophoretic method for determination of ion diffusion coefficients in aqueous solutions. *J Radioanal Nucl Chem.* 258 (3) (2003) 645 – 648.
- 7) G. A. Bozhikov, P.I. Ivanov, G.D. Bontchev, O.D. Maslov, M.V. Milanov, S.N. Dmitriev. Electrophoretic method for determination of ionic reaction rates. *14th Radiochemical Conference*, Marianske Lazne, Czech Republic, 14-19 April (2002), Abstracts - p. 161.

Макет *Н. А. Киселевой*

Подписано в печать 21.04.2004.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,18. Уч.-изд. л. 2,2. Тираж 100 экз. Заказ № 54403.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@pds.jinr.ru

www.jinr.ru/publish/